Über die Synthese und Umlagerung von Distyrylcarbinolen

---

von

Peter Thieme

aus Riesa a. d. Elbe

1964

1964 N 123

Über die Synthese und Umlagerung von Distyrylcarbinolen

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
P e t e r T h i e m e
aus Riesa a.d. Elbe

Als Dissertation genehmigt von der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität

Erlangen - Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 25. November 1964

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Ernst

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J. Bestmann

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

M e i n e m E l t e r n !

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Gerhard Hesse,

bin ich für das Thema dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet. Seine verständnisvolle Anleitung zur wissenschaftlichen Arbeit, verbunden mit einer großzügigen Unterstützung, auch in finanzieller Beziehung, und ein vertrauensvolles persönliches Verhältnis zeichnen diese entscheidenden Jahre meines Hochschulstudiums ganz besonders aus.

Inhaltsübersicht

Seite

Zusammenfassung 1

Allgemeiner Teil

1.) Distyrylcarbinole als Zwischenprodukte einer Acireduktonsynthese..... 2

2.) Die Autoxydation der Distyrylcarbinole in Beziehung zu der ungesättigter Fettsäuren... 5

3.) Carboniumpolymethinfarbsalze aus Distyrylcarbinolen..... 6

Spezieller Teil

1.) Zur Synthese der Distyrylcarbinole..... 8

2.) Versuche zur Synthese von p,p'-Bis-(dimethylamino-)-distyrylcarbinol..... 11

3.) Versuche zur Synthese von p,p'-Dinitrodistyrylcarbinol..... 13

4.) Die Umlagerung der Distyrylcarbinole..... 14

a) Die Elektronensprungspektren von I u. II 15

b) Die Umlagerung von I zu II..... 17

c) Die Umlagerung von III zu IV..... 19

d) Die Umlagerung von V zu VI und XII..... 19

e) Über den Substituenteneinfluß auf die Richtung der Umlagerung..... 21

5.) Die kinetische Untersuchung der Umlagerung.. 25

a) Zur Meßtechnik..... 25

b) Die Ergebnisse der Kinetik..... 27

c) Diskussion eines Umlagerungsmechanismus.. 30

6.) Das Verhalten von I an aktiven Sorbentien... 35

a) Die Umlagerung an basischem Aluminiumoxid der Aktivität I..... 35

b) Die Chromatographie von I an basischem Kieselgel der Aktivität I..... 36

7.) Über Carboniumpolymethinfarbsalze..... 39

Seite

8.) Das p,p'-Dimethoxydistyrylcarbonium-perchlorat..... 42
9.) Über die Autoxydation der Distyrylcarbinole. 45

Anhang

Tabelle 1..... 48
Tabelle 2..... 48
Tabelle 3..... 49

Experimenteller Teil 51
1.) Distyrylcarbinol I..... 52
2.) 1,5-Diphenyl-pentadien-2,4-ol-1 II..... 52
3.) II aus I synthetisiert..... 53
4.) 1,5-Diphenyl-1-methoxy-pentadien-2,4 XI..... 53
5.) p,p'-Dimethoxydistyrylcarbinol III..... 54
6.) 1,5-Di-(p-methoxyphenyl-)-pentadien-2,4-ol-1 IV..... 55
7.) p,p'-Dichlordistyrylcarbinol V..... 55
8.) 1,5-Di-(p-chlorphenyl-)-pentadien-2,4-ol-1 VI 56
9.) 1,5-Di-(p-chlorphenyl-)-1-methoxy-pentadien-2,4 XII..... 57
10.) 1-p-Methoxyphenyl-5-phenyl-pentadien-2,4-ol-1 VII..... 57
11.) 1-p-Methoxyphenyl-5-phenyl-pentadien-1,4-ol-3 VIII..... 58
12.) 1-p-Methoxyphenyl-5-phenyl-pentadien-1,3-ol-5 IX..... 58
13.) VII aus VIII synthetisiert..... 59
14.) 1,5-Bis-(p-dimethylaminophenyl-)-pentadien-1,3 X..... 59
15.) Die Umlagerung von I an basischem Aluminiumoxid der Akt.I..... 60
16.) Die Chromatographie von I an basischem Kieselgel der Akt.I..... 61

Literaturverzeichnis..... 62

Zusammenfassung

Einige im Phenylkern substituierte Distyrylcarbinole wurden reduktiv mit Natriumboranat aus den entsprechenden Ketonen erhalten. Sie können mit Protonen umgelagert werden, wobei unter Konjugation der olefinischen Doppelbindungen aus dem Styryl- das Butadienylsystem entsteht. Während die Umlagerung in wasserhaltigen Lösungsmitteln das isomere Carbinol liefert, entsteht in Methanol der entsprechende Methyläther. Mit Hilfe der UV-Spektroskopie konnte die Umlagerung kinetisch untersucht werden, in Abhängigkeit von der Protonenkonzentration, von den Substituenten und vom Lösungsmittel. Sie erwies sich hinsichtlich der Carbinolkonzentration als Reaktion 1. Ordnung, und ihre Geschwindigkeitskonstanten waren für ein definiertes Lösungsmittel annähernd direkt proportional der Protonenkonzentration.

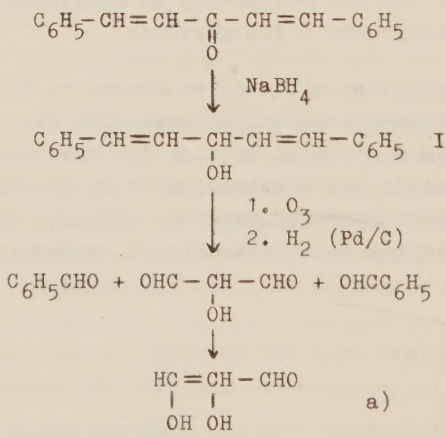
Das Verhalten von Distyrylcarbinol an aktiven Sorbentien wurde studiert und die Umlagerung an basischem Aluminiumoxid der Aktivität I festgestellt.

Für die aus den Carbinolen mit starken Säuren zu bildenden farbigen Polymethin-carboniumionen sind die Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich des Spektrums angegeben. Als einziges bei Raumtemperatur in kristalliner Form beständiges Farbsalz wird das intensiv blaue p,p'-Dimethoxydistyrylcarbonium-perchlorat beschrieben.

A l l g e m e i n e r T e i l

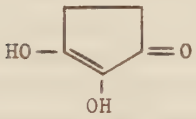
1.) Distyrylcarbinole als Zwischenprodukte einer Acireduktonsynthese

Auf der Suche nach einer einfachen Synthesemöglichkeit für Verbindungen mit Endiolgruppierung und benachbarter Carbonylfunktion, sogenannte Acireduktone, unterwarfen G. Hesse und E. Bayer[1] verschiedene zweifach ungesättigte Carbonyl- bzw. Hydroxylverbindungen der Ozonolyse mit ozonhaltigem Stickstoff bei tiefen Temperaturen. Mit einem gewissen Erfolg konnten dabei Dibenzalverbindungen eingesetzt werden. Dibenzalaceton, durch Kondensation von Benzaldehyd und Aceton leicht zugänglich, wurde mit Natriumboranat zum Distyrylcarbinol I reduziert, und dessen Ozonisierungsprodukt ließ sich nach der Reduktion mit Palladium-Aktivkohle über Tartrondialdehyd in Triosereduktion a), den erstmals von H. v. Euler[2] dargestellten Grundkörper der Acireduktone, überführen gemäß folgendem Schema:

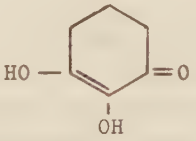


Die umgekehrte Reaktionsfolge, Ozonisierung des Dibenzalaceton und nachfolgende Reduktion mit Natriumboranat, führte zu keinen nachweisbaren Mengen an Trioseredukton. Aber auch die nach dem obigen Reaktionsschema angegebene elegante Trioseredukton-synthese war bezüglich der Ausbeute wenig gut reproduzierbar, und oft konnte nur ein glasiges Produkt isoliert werden, das mit großer Wahrscheinlichkeit als polymerer Tartrondialdehyd identifiziert wurde. Die besten Ausbeuten lagen bei 20 - 21% für isoliertes und bei 38% für titrimetrisch mit n/10 - Jodlösung im schwefelsauren Medium erfaßtes Trioseredukton bezogen auf eingesetztes Distyrylcarbinol, was eine bedeutende Verbesserung gegenüber der herkömmlichen Synthese aus Glucose mit etwa 7% Ausbeute ist.

Während es sich beim Trioseredukton noch um brauchbare Ausbeuten handelt, verlief die nach dem gleichen Reaktionsprinzip durchgeführte Synthese von Reduktinsäure b) aus Dibenzalcyclopentanon bzw. von Dihydropyrogallol c) aus Dibenzalcyclohexanon praktisch erfolglos.



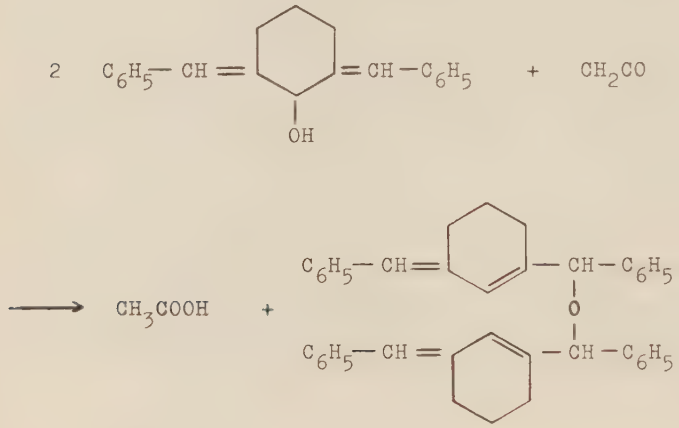
b)



c)

Reduktinsäure konnte in 3%iger Ausbeute isoliert werden, Dihydropyrogallol überhaupt nicht, obwohl die Titration mit n/10 - Jodlösung und der papierchromatographische Vergleich mit authentischem Material auf das Vorhandensein beider Acireduktone in dem jeweiligem Reaktionsprodukt bis zu etwa 10% hinwies. Der analytische Nachweis beider Acireduktone gelang hier auch bei umgekehrter Reaktionsfolge.

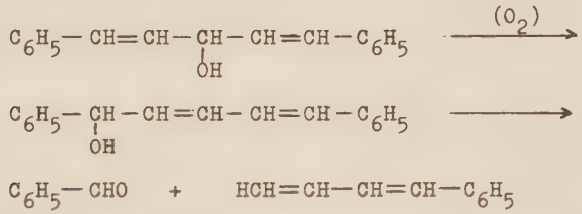
Bei dem Versuch, Dibenzalcyclohexanol mit dem milden Acetylierungsmittel Keten in benzolischer Lösung zu acetylieren, wurde ein Äther erhalten, der sich aus zwei Molekülen (Benzal-3-cyclohexenyl-1)-phenylcarbinol gebildet haben mußte[1], denn die olefinischen Doppelbindungen waren hier im Gegensatz zum Ausgangscarbinol konjugiert.



Die offensichtlich leicht ablaufende Allylumlagerung der von G. Hesse und E. Bayer[1] synthetisierten Carbinole vom Distyryltyp konnte die schwankenden bzw. schlechten Ausbeuten der Acireduktonsynthese verursachen, weshalb es uns interessant erschien, diese Umlagerung, auch in Abhängigkeit von Substituenten und Lösungsmitteln genauer zu untersuchen. Ähnliche Allylumlagerungen von Carbinolen sind schon lange bekannt, auf die Untersuchungen von E.A. Braude[3] am Phenyl-propenylcarbinol und Äthinyl-propenylcarbinol soll später noch näher eingegangen werden.

2.) Die Autoxydation der Distyrylcarbinole in Beziehung zu der ungesättigter Fettsäuren

Eine weitere Anregung zum Studium der Eigenschaften der Distyrylcarbinole ging von der Beobachtung aus, daß sie sich als ausgesprochen empfindlich gegenüber Laborluft erwiesen. Schon nach wenigen Tagen Stehen im offenen Gefäß waren die farblosen Kristalle des Distyrylcarbinols I in eine gelbbraune harzige Masse umgewandelt worden, die den für Benzaldehyd typischen Bittermandelgeruch besaß. Der Benzaldehyd konnte am ehesten nach der Umlagerung des Carbinols in einer Spaltung des Moleküls entstanden sein.



Dieses Reaktionsschema besitzt gewisse Ähnlichkeiten zu den Autoxydationsvorgängen ungesättigter Fettsäuren und ihrer Ester, welche bei der Aufklärung des Fraßlockstoffes für den großen braunen Rüsselkäfer (Hylobius abietis L.) eine Rolle spielten. Wie G. Hesse und F. Less[4] zeigten, ist der Fraßlockstoff unter den Autoxydationsprodukten ungesättigter Fettsäuren und Fettsäureester zu suchen.

Während im Primärschritt der Fettsäureautoxydation, nach dem von E.H. Farmer[5] als α-Methylenmechanismus bezeichneten Angriff eines Sauerstoffradikals auf eine durch benachbarte Doppelbindungen aktivierte Methylengruppe, Hydroperoxide entstehen, können diese in verschiedenen und noch

nicht völlig geklärten Sekundärreaktionen zu den zahlreich gefundenen Hydroxyl- und Carbonylverbindungen weiterreagieren[6]. Formal ist hierfür folgende Spaltung denkbar:

Ihr voraus geht jedoch eine über intermediär auftretende resonanzstabilisierte Allylradikale verlaufende Wanderung der Doppelbindung, die bei mehrfach ungesättigten Fettsäureestern zur Konjugation der Doppelbindungen führen kann[7] und beim Methyloleat vier isomere Hydroperoxide mit der OOH - Gruppe an den Kohlenstoffatomen 8, 9, 10 und 11 möglich macht. Alle vier Hydroperoxide konnten von J. Ross et. al.[8] nachgewiesen werden.

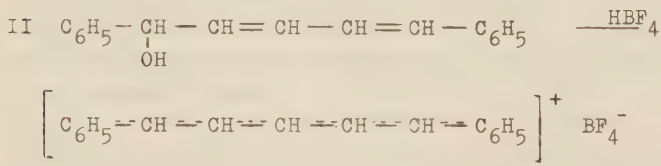
Die Konjugation isolierter Doppelbindungen kann aber auch nach anderen als Radikalmechanismen zustande kommen. Beim Behandeln reinster 9,12-Linolsäure unter Luftausschluß mit mehrfach destilliertem Wasser beobachteten E. Schauenstein und J.H. Biheller[9] neben Hydroxylierung und Veränderung der Carboxylfunktion auch eine Konjugation der Doppelbindungen.

Zur Lösung dieser Probleme hofften wir mit dem Studium der Umlagerung und Autoxydation der Distyrylcarbinole einen bescheidenen Beitrag leisten zu können, obwohl die zu den Doppelbindungen konjugierten Phenylkerne hier eine größere und eventuell andere Reaktionsfähigkeit als bei rein aliphatischen Doppelbindungssystemen erwarten ließen.

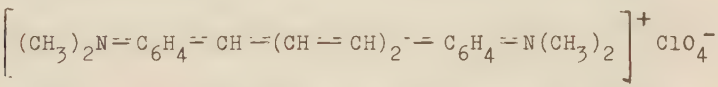
3.) Carboniumpolymethinfarbsalze aus Distyrylcarbinolen

Die Distyrylcarbinole besitzen die Eigenschaft, mit starken Säuren farbige Carboniumionen von allerdings nur

geringer Beständigkeit zu bilden. Das Distyrylcarbonium-ion hat K. Hafner[10] als Tetrafluoborat aus 1,5-Diphenyl-pentadien-2,4-ol-1 II erhalten und in einer Reihe vinyloger Polymethincarboniumionen beschrieben.



Für das entsprechende 1,5-Bis-(p-Dimethylaminophenyl-)-pentadien-carboniumperchlorat hat R. Wizinger[11] als längstwelliges Absorptionsmaximum 790 nm angegeben, aus dem Aufsatz ging jedoch nichts über die Synthese des Farbsalzes hervor.



Wir nutzten diese Fähigkeit der Farbsalzbildung zum Anfärben der farblosen Distyrylcarbinolflecken in der Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel G-Schichten aus, indem über das entwickelte Chromatogramm Salzsäuredämpfe geblasen wurden[12].

Spezieller Teil

1.) Zur Synthese der Distyrylcarbinole

Distyrylcarbinol I und 1,5-Diphenyl-pentadien-2,4-ol-1 II wurden von F. Bohlmann[13] aus den entsprechenden Ketonen reduktiv mit Lithiumalanat erhalten. Erstmalig ist I von H. Lund[13a] beschrieben worden, der Aluminiumisopropylat als Reduktionsmittel verwendete. Bei der Reduktion von Dibenzalaceton nach G. Hesse und E. Bayer[1] mit Natriumboranat in absolutem Methanol wurde der Borkomplex mit Kohlendioxid zerstört und das Carbinol nach dem Abdampfen des Methanols durch mehrfaches Ausziehen des festen Rückstandes mit heißem Petroläther isoliert. Beim Abkühlen des Petroläthers kristallisierte es in farblosen Säulen aus. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung war jedoch unpraktisch und führte besonders bei größeren Ansätzen zu unterschiedlichen bzw. schlechten Ausbeuten.

Wir konnten diese letzte Darstellungsmethode verbessern, nachdem über die Ultraviolettspektren festgestellt worden war, daß die Carbinole im alkalischen Medium absolut beständig sind. Zur Reaktionslösung wurde nach beendeter Reduktion unter Eiskühlung langsam etwa die doppelte Menge 1n Natronlauge gegeben. Nach 2 Stunden konnte das als farbloser, zum Teil schon kristalliner Niederschlag ausgefallene Carbinol abgesaugt und aus Petroläther oder Benzol-Petroläthergemischen umkristallisiert werden. Die bei der Reduktion entstehenden Nebenprodukte, wie Natriumtetramethoxyborat und Natriumborat, blieben in der Mutterlauge gelöst und konnten leicht abgetrennt werden. Es erwies sich ferner als vorteilhaft, die Reduktion unter Kühlung mit Eiswasser vorzunehmen, um die bei der Reaktion von Natriumboranat mit Methanol entstehende Wärme abzuführen, da sonst unreine Produkte resultieren. Die Temperatur der Reaktionslösung sollte 20°C

nicht übersteigen, aber auch nicht unter 10°C absinken, da sonst die Reduktionsgeschwindigkeit zu klein wird.

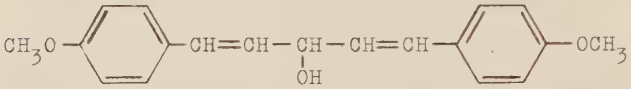
Wir synthetisierten nach dieser Methode einige im Phenylkern substituierte Distyrylcarbinole. Die schon lange bekannten Ausgangsverbindungen waren durch Kondensation von substituierten Benzaldehyden mit Aceton in wässrig-alkoholischer Lauge leicht zugänglich.

Da die Reduktion von Carbonylverbindungen mit komplexen Metallhydriden wie Natriumboranat oder Lithiumaluminiumhydrid am positivierten Kohlenstoffatom der aufgerichteten Doppelbindung der Carbonylgruppe angreift,

war für die Reduktion der Dibenzalacetone je nach Art und Stärke des Substituenteneinflusses ein verändertes Verhalten zu erwarten, denn das Carbonylkohlenstoffatom stand über das konjugierte Styrylsystem unter dem direkten Einfluß der Substituenten in beiden Phenylkernen. Substituenten 1. Ordnung mit positivem mesomeren Effekt in o- oder p-Stellung sollten wegen ihrer negativierenden Wirkung auf das konjugierte System die Reduktion erschweren, andererseits Substituenten 2. Ordnung in umgekehrter Weise die Reduktion erleichtern. Hier ist jedoch zu berücksichtigen, daß durch einen starken Elektronenzug in Richtung auf die Sustituenten die aufgerichtete Form der Carbonylbindung im Grundzustand weniger begünstigt wird und somit der Hydridangriff erschwert ist.

Im wesentlichen fanden wir diese Erwartungen bestätigt. Die Reduktion zum p,p'-Dimethoxydistyrylcarbinol III benötigte sehr viel längere Zeit und einen größeren Über-

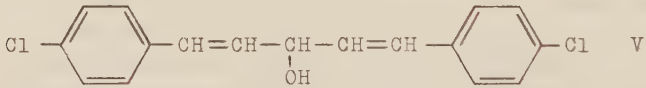
schuß an Natriumboranat als beim Distyrylcarbinol I.



III

Wegen der größeren Empfindlichkeit des entstehenden Carbinols III ist es empfehlenswert, während der Reduktion das Reaktionsgefäß mit nachgereinigtem Stickstoff zu spülen.

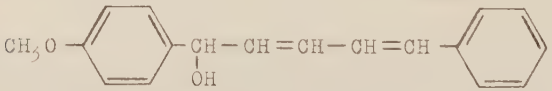
Umgekehrt ließ sich p,p'-Dichlordibenzalaceton relativ leicht reduzieren. Der ausgeprägte negative induktive Effekt des Chlors scheint hier ausschlaggebend zu sein und die Elektronendichte im konjugierten System herabzusetzen, während der entgegen gerichtete mesomere Effekt des Chlors offensichtlich nicht zur Wirkung kommt. Das gebildete p,p'-Dichlordistyrylcarbinol V erwies sich gegenüber Laborluft als stabilstes der drei Carbinole I, III und V.



V

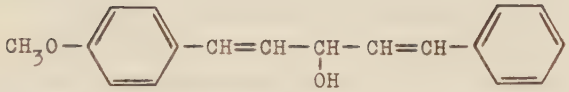
Die Geschwindigkeitskonstanten der protonenkatalysierten Umlagerung vom Styryl- zum Butadienylsystem unter Konjugation der olefinischen Doppelbindungen, die später ausführlich behandelt werden soll, laufen diesen qualitativ festgestellten Eigenschaften parallel (vgl.S. 29).

Ohne Schwierigkeiten konnten auch die 3 isomeren einfach p-methoxysubstituierten Carbinole synthetisiert werden.



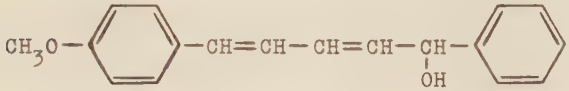
VII

1-p-Methoxyphenyl-5-phenyl-pentadien-2,4-ol-1



VIII

1-p-Methoxyphenyl-5-phenyl-pentadien-1,4-ol-3



IX

1-p-Methoxyphenyl-5-phenyl-pentadien-1,3-ol-5

Keinen Erfolg hatten wir bei der Reduktion der Dibenzalacetone, die mit dem jeweils stärkstem Vertreter der beiden Klassen von Substituenten in den zwei p-Stellungen substituiert waren.

2.) Versuche zur Synthese von p,p'-Bis-(Dimethylamino-)distyryl-carbinol

Die Aussicht, p,p'-Bis-(Dimethylamino-)dibenzalaceton[14] zum Carbinol reduzieren zu können, war wegen der durch die Substituenten hervorgerufenen hohen negativen Ladungsdichte am Carbonylkohlenstoffatom von vornherein gering. Nach erfolglosen Versuchen mit Natriumboranat in Methanol wurde das stärker reduzierende Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Diäthyläther angewandt. Es konnten in knapp 50%iger Ausbeute aus Petroläther hellgelbe Nadeln erhalten werden, die sich nach der Analyse und dem Ultravioletts-pektrum als 1,5-Bis-(p-Dimethylaminophenyl-)pentadien-1,3 X identifizieren ließen. Für die Eliminierung des Carbonylsauerstoffs sprach neben der Analyse auch das Ausbleiben einer Farbreaktion, wenn X in Lösung mit konzentrierten Säuren behandelt wurde. Die Konjugation der olefinischen Doppelbindungen folgte aus dem UV-Spektrum im sauren Medium. Nach Blockierung der freien Elektronenpaare an den

Stickstoffatomen mit Protonen blieb ein anregungsfähiges π-Elektronensystem übrig, das ein Spektrum lieferte, welches dem des umgelagerten Distyrylcarbinols sehr ähnlich war (Abb.1, vgl. Abb.2). Die Hauptbande war dabei im Vergleich zu ihrer Lage im neutralen Medium stark hypsochrom verschoben worden.

Nach Arbeiten von L.H. Conover und D.S. Tarbell[15] kann die Eliminierung des Carbonylsauerstoffs bei aromatischen Carbonylverbindungen, die in ortho- oder para-Stellung eine Aminogruppe tragen, mit überschüssigem Lithiumalanat bei erhöhter Reaktionstemperatur (65°) und -dauer (bis zu 6 Tagen) erreicht werden. Die vergleichsweise leichte Sauerstoffeliminierung in unserem Fall ist dem doppelt negativierenden Einfluß beider Dimethylaminogruppen zuzuschreiben.

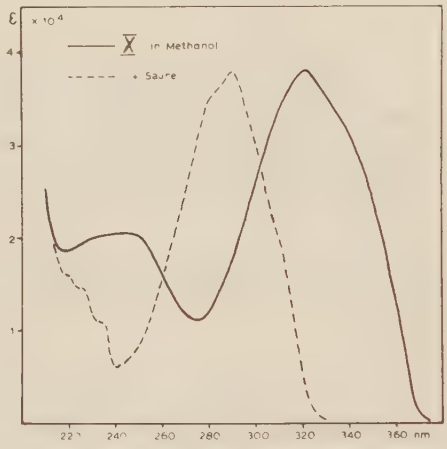
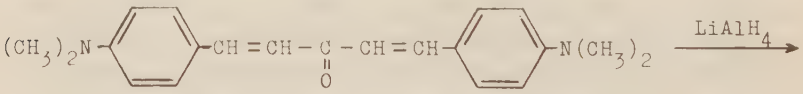
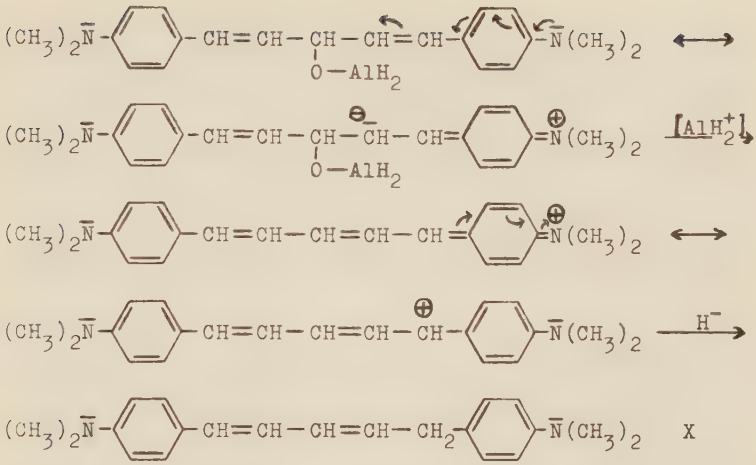


Abb.1 X in Methanol

Das von obigen Autoren angegebene Reaktionsschema gibt, auf unser Keton angewendet, auch eine Erklärung für die Konjugation der olefinischen Doppelbindungen im Kohlenwasserstoff X:





Daß bei dieser Reaktion im ersten Schritt die Carbinolstufe durchlaufen wird, sah man beim Versetzen der Reaktionslösung mit konzentrierter Säure an der Bildung einer intensiv roten Farbe, die vom 3-basischen Farbsalz des gesuchten Carbinols stammt.

3.) Versuche zur Synthese von p,p'-Dinitrodistyrylcarbinol

Die Reduktion von p,p'-Dinitrodibenzalaceton[16] sollte unter Berücksichtigung des Substituenteneinflusses eher möglich sein und ein stabiles Carbinol liefern. Leider erfüllten sich diese Erwartungen nicht. Da das Ausgangsketon in praktisch allen organischen Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich ist, mußte in heterogener Phase gearbeitet werden, wodurch das im Überschuß vorhandene Reduktionsmittel Gelegenheit zum Angriff der Nitrogruppen erhielt; dunkelbraune bis schwarze Reaktionslösungen waren das Ergebnis. Es wurden verschiedene Lösungsmittel (iso-Propanol, Tetrahydrofuran, Diglyme, Dimethylformamid,

Morpholin) auch bei unterschiedlichen Temperaturen auf ihre Eignung als Lösungsmittel für die Reduktion geprüft. Ebenso kamen neben Natriumboranat auch mildere Reduktionsmittel wie Calciumtrimethoxyboranat[17] und Lithium-tri-tert.-butoxyaluminiumhydrid[18] zur Anwendung. Die Aufarbeitung der braunen Reaktionsprodukte brachte selbst mit säulenchromatographischen Trennmethoden kein Ergebnis. Oft konnte in mehrere Zonen aufgetrennt werden, wobei die Hauptzone aus nicht umgesetztem Ausgangsmaterial bestand.

Morpholin als Lösungsmittel schien deshalb für die Reduktion von Vorteil zu sein, da es bei Wasserbadtemperatur das p,p'-Dinitrodibenzalaceton ohne nennenswerte Verfärbung löste und beim Abkühlen der Lösung keine Ausfällung eintrat. Auf Boranatzusatz verfärbte sich die Lösung nur wenig,und das in guter Ausbeute isolierte Produkt zeigte ein deutlich vom Keton verschiedenes Verhalten, obwohl es leicht wieder in dieses zurückzuverwandeln war, z.B. durch Säure- oder Alkalizusatz zu den Lösungen. Da jedoch ein Produkt mit gleichen Eigenschaften auch nur durch Auflösen des Ketons in Morpholin ohne Natriumboranatzusatz erhalten werden konnte, schien es sich dabei um eine Morpholinadditionsverbindung an die Carbonylgruppe des Ketons zu handeln. Solche Morpholinaddukte an Carbonylgruppen wurden von M.E. Herr und F.W. Heyl[19] beschrieben.

4.) Die Umlagerung der Distyrylcarbinole

Unser Hauptinteresse galt der Umlagerung der Distyrylcarbinole. Ihr Studium sollte Einblick in die Reaktionsmöglichkeiten der Carbinole gewähren und bei der Anwendung auf die eingangs erwähnten Probleme Fortschritte bringen.

Da bei der Umlagerung das mesomeriefähige π-Elektronen-

system der Styrylgruppe um eine konjugierte olefinische Doppelbindung verlängert wird, schienen uns die Elektronensprungspektren zur Verfolgung der Umlagerung geeignet.

Die Spektren wurden mit einem selbstregistrierenden Beckmann-Spektrophotometer Modell DB aufgenommen. Quarzküvetten von 1 cm Schichtdicke und Methanol bzw. Dioxan-Wassergemische als Lösungsmittel kamen zur Anwendung. Der Beckmann-Laborschreiber registrierte die Extinktion von 0.0 - 1.0 linear. Daraus wurden die ε-Werte berechnet und gegen die Wellenlänge in nm aufgetragen. Die Wellenlängengenauigkeit des Gerätes ist für den Bereich von 220 - 334 nm mit besser als 1 nm angegeben, die Auswertung der Spektren gestattete jedoch nur eine Genauigkeit von $\pm$ 1 nm. Die Extinktion konnte auf $\pm$ 0.01 Extinktionseinheiten genau im Bereich um 0.4 bestimmt werden.

a) Die Elektronensprungspektren von I und II

Von den drei zu erwartenden Benzol-analogen Banden wurde nur die längstwellige α-Bande einer genaueren Betrachtung unterzogen, da das verwendete Spektrophotometer in dem Bereich der p-Bande (200 - 220 nm) infolge hoher Streulichtanteile keine exakte Aussage zuließ.

Die für unsere Carbinole im Bereich von 250 - 300 nm gefundenen intensiven Banden entsprechen einem verbotenen $\pi - \pi^*$-Übergang, wobei die durch die Substituenten in das π-Elektronensystem des Phenylkerns eingebrachten Unsymmetrien für die größeren Intensitäten und das Verschwinden der typischen Schwingungsstruktur der Benzol α-Bande verantwortlich sein dürften. Die sowohl für Substituenten mit positivierendem wie negativierendem Einfluß auf das Styrylsystem beobachteten bathochromen Verschiebungen des Absorptionsmaximums stimmen mit der spektroskopischen Erfahrung

bei substituierten Benzolen überein. Die mit beiden Substituentengruppen erreichte Erweiterung des Konjugationssystems dürfte hierfür die Ursache sein, wohingegen die Richtung der durch die Substituenten bewirkten Ladungsverschiebung im Grundzustand auf die Anregungsenergien der π-Elektronen keinen Einfluß hat[20].

Distyrylcarbinol I besitzt ein langwelliges Absorptionsmaximum in Methanol bei 262 nm (ε = 30.900), bei Zugabe von einem Tropfen konz. Salzsäure an einem Glasstab, fand eine bathochrome Verschiebung um 26 nm auf 288 nm statt (ε = 37.400), außerdem trat am kurzwelligen Absorptionsanstieg die Andeutung einer Schwingungsstruktur in Form von drei Schultern bei 221, 228 und 235 nm auf (Abb.2). Ein mit diesem vollkommen identisches Spektrum erhielten wir mit 1,5-Diphenyl-pentadien-2,4-ol-1 (II), das aus Cinnamylidenacetophenon synthetisiert wurde[13] (Abb.2). Es mußte also eine protonenkatalysierte Umlagerung stattgefunden haben. Gegenüber Alkali auch in größerer Konzentration verhielt sich I vollkommen indifferent.

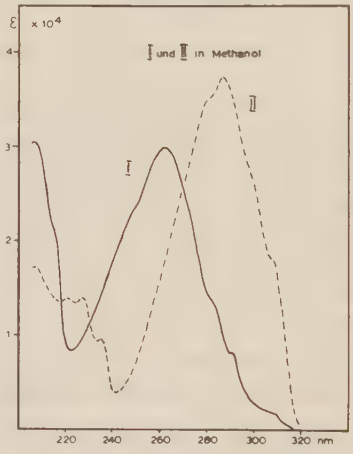
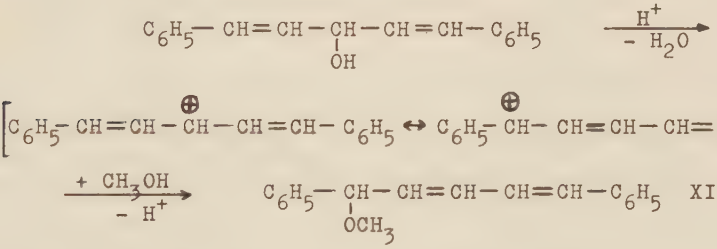


Abb.2 I u. II in Methanol

Bei dem Versuch, I im präparativen Maßstab mit Methanol als Lösungsmittel in sein Isomeres II umzulagern, wurde immer nur ein hellbraunes Öl erhalten, das

nicht zur Kristallisation zu bringen war. Früher[12] zogen wir mögliche cis-trans-Isomere oder Verunreinigungen durch Spaltprodukte wie Benzaldehyd in Betracht, denn das Öl gab noch immer die Farbreaktion mit starken Säuren. Nach der Reinigung des Öles mittels Hochvakuumdestillation (Sdp.$_{0,005}$ 149-150°C) konnte es jedoch aufgrund der Elementaranalyse als 1,5-Diphenyl-1-methoxy-pentadien-2,4 XI identifiziert werden. Es ist also mit der Umlagerung in Methanol eine Methylierung des Carbinols etwa nach folgendem Schema verbunden:



Für XI, aus dem ihm entsprechenden Carbinol II synthetisiert, wurde von K. Hafner und K. Goliasch[21] bereits der Siedepunkt angegeben (Sdp.$_{0,8}$ 185-186°C).

b) Die Umlagerung von I zu II

Mit den oben geschilderten Erfahrungen konnten wir leicht aus der Umlagerung in wasserhaltigem Lösungsmittel das entsprechende isomere Carbinol erhalten. I wurde in Dioxan-Wasser 2:1 mit verdünnter Salzsäure umgelagert und die Reaktion mit Hilfe der UV-Spektroskopie auf ihre Vollständigkeit hin überprüft. In 70%iger Ausbeute isolierten wir farblose Kristalle, die in der Analyse, im Schmelzpunkt, im UV-Spektrum und im IR-Spektrum (Abb.3,4 u. 5) identisch waren mit II, welches aus Cinnamylidenacetophenon erhalten wurde.

Die vollkommene Identität beider Carbinole beweist die Erhaltung der Konfiguration bzw. die trans-Stellung an der neugebildeten olefinischen Doppelbindung während der Umlagerung, denn für das synthetische II war von der Synthese her mit großer Sicherheit die trans-trans-Stellung anzunehmen.

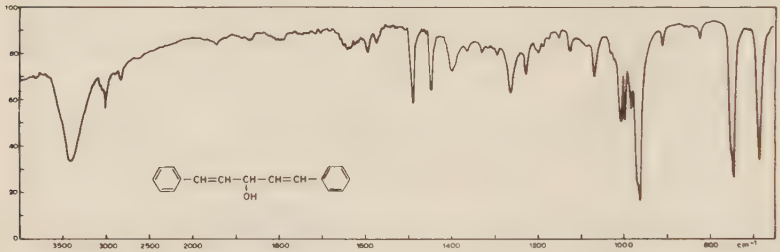


Abb.3 IR-Spektrum von I

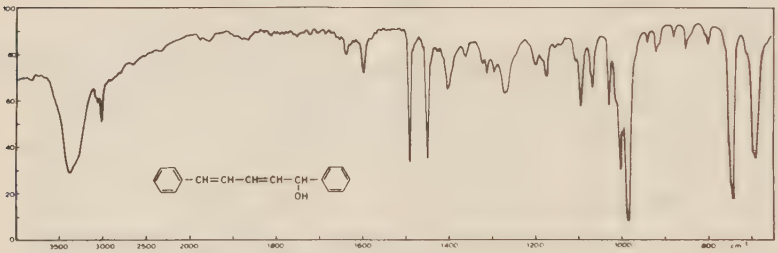


Abb.4 IR-Spektrum von II

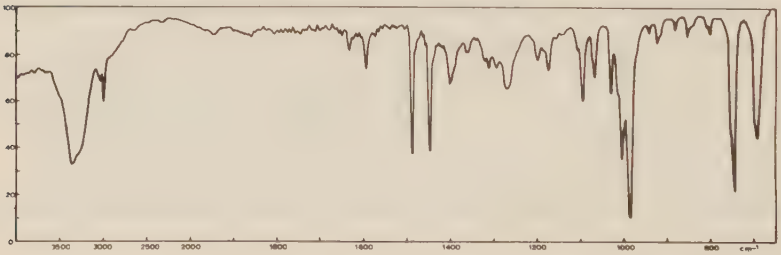
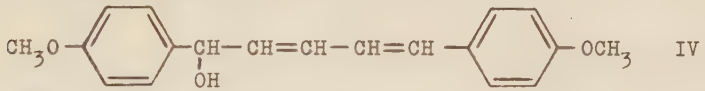


Abb.5 IR-Spektrum von II (aus der Umlagerung)

c) Die Umlagerung von III zu IV

p,p'-Dimethoxydistyrylcarbinol III hat entsprechend dem Einfluß seiner Substituenten ein längerwelliges Absorptionsmaximum als I, in Methanol bei 274 nm (ε = 36.900). Mit einem Tropfen Säure findet eine bathochrome Verschiebung um 22 nm nach 296 nm statt, wobei die Extinktion nicht vergrößert wird (Abb.6). Durch Umlagerung in Dioxan-Wasser 5:4 konnte das isomere 1,5-Di(p-methoxyphenyl-)pentadien-2,4-ol-1 IV synthetisiert werden.

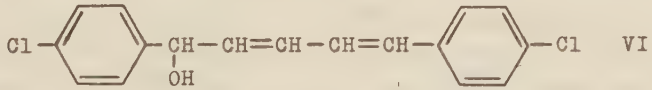


IV

Allerdings durfte hier nur mit wenig Säure, 0,3 ml 2n Salzsäure auf 90 ml Lösungsmittelgemisch, gearbeitet werden, wobei dennoch eine schwache Blaufärbung auftrat, welche die Farbsalzbildung anzeigt. Man erhielt ein gelbes Öl, das erst im Verlaufe von drei Stunden fest wurde, schwierig zu reinigen war und Kristalle von nur geringer Haltbarkeit lieferte. Das Carbinol wurde mittels Analyse und UV-Spektrum (Maximum in Methanol bei 296 nm) identifiziert.

d) Die Umlagerung von V zu VI und XII

Für p,p'-Dichlordistyrylcarbinol V erhält man in Methanol ein Absorptionsmaximum bei 268 nm (ε = 40.000), also geringfügig bathochrom verschoben gegenüber dem von I, und auf Säurezusatz eine Verschiebung um 24 nm auf 292 nm (ε = 41.800), Abb.7. Das isomere 1,5-Di-(p-Chlorphenyl-)pentadien-2,4-ol-1 VI konnte leicht durch Behandeln von V



VI

in Dioxan-Wasser 3:1 mit verdünnter Salzsäure erhalten

werden. Analyse und UV-Spektrum (Maximum in Methanol bei 292 nm) beweisen für die in 75%iger Ausbeute isolierten farblosen dicken Säulen die Struktur VI.

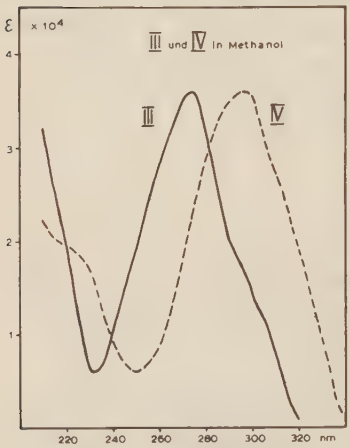


Abb.6 III u. IV
in Methanol

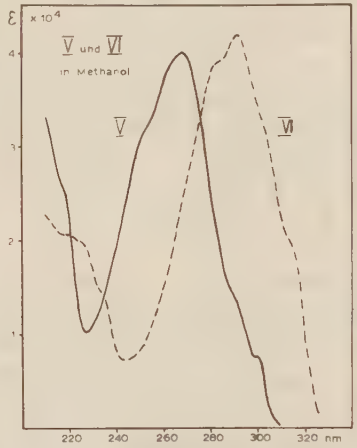
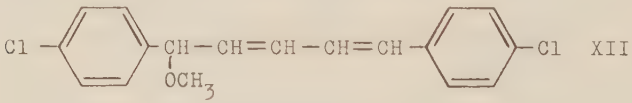


Abb.7 V u. VI
in Methanol

Erstaunlich leicht ging hier die Bildung des Methyläthers im Verein mit der Umlagerung von V. Nach der tropfenweisen Zugabe von wenig konz. Salzsäure zur Lösung von V in absolutem Methanol und der Neutralisation mit einer Spatelspitze Natriumkarbonat, fielen farblose Nadeln aus. Nach der Analyse, der Molekulargewichtsbestimmung und dem UV-Spektrum (Maximum in Methanol bei 292 nm) handelt es sich dabei um 1,5-Di-(p-Chlorphenyl-)-1-methoxy-pentadien-2,4 XII.



XII

Die Synthese des nicht umgelagerten Methyläthers sollte unter den Bedingungen einer nucleophilen Substitution 2. Ordnung nach einem S_N2-Mechanismus, z.B. mit Natriummethylat in unpolarem Lösungsmittel, möglich sein. Am besten geeignet schien dafür das am wenigsten leicht umzulagernde Carbinol V. Die Versuche zur Durchführung dieser Reaktion schlugen fehl, man erhielt entweder Ausgangsmaterial zurück, oder unter energischeren Bedingungen bei erhöhter Temperatur unsaubere Produkte, die nicht zur Kristallisation zu bringen waren.

e) Über den Substituenteneinfluß auf die Richtung der Umlagerung

Mit den drei stellungsisomeren einfach methoxysubstituierten Carbinolen VII, VIII und IX konnte der Einfluß des Substituenten 1. Ordnung auf die Richtung der "Hydroxylwanderung" untersucht werden. Prinzipiell bestehen für das Carbinol VIII mit mittelständiger Hydroxylgruppe zwei Möglichkeiten zur Umlagerung, einmal entsteht das Phenylbutadiensystem von VII (Absorptionsmaximum in Dioxan-Wasser bei 290 nm), zum anderen das energieärmere p-Methoxyphenylbutadiensystem von IX (Maximum in Dioxan-Wasser bei 296 nm). Nach der Abschätzung der Anregungsenergien sollte man die Umlagerung zur energieärmeren Struktur von IX erwarten.

Von allen drei Carbinolen wurde auf Zusatz von Säure ein identisches Elektronenspektrum erhalten, das zwar die gleiche Lage des Maximums wie VII besitzt, aber in seiner Struktur doch etwas vom Spektrum des Carbinols VII abweicht (Abb.8,9 u. 10). Dieses Spektrum, das als VIIa bezeichnet werden soll, ändert sich nicht bei nachfolgender Alkalisierung. Die gleichen Verhältnisse findet man mit Methanol als Lösungsmittel, die geringfügige Abweichung

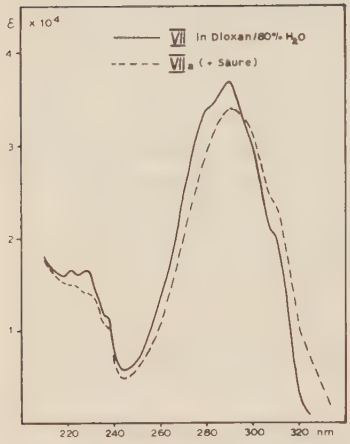


Abb.8 VII in Dioxan/80% Wasser

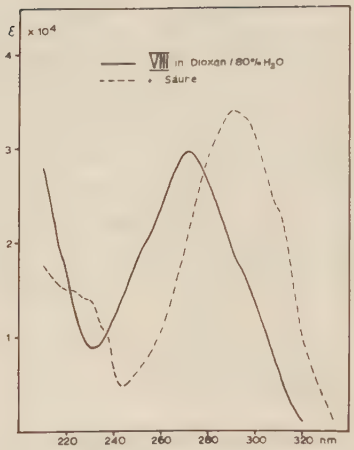


Abb.9 VIII in Dioxan/80% Wasser

ist also nicht auf den Einfluß der in Methanol gebildeten Methyläthergruppierung zurückzuführen.

Zur Sicherung der Umlagerung wurde diese im präparativen Maßstab ausgeführt. In Dioxan-Wasser etwa 1:1 wurde VIII mit wenig Säure umgelagert, wobei eine äußerst schwache Blaufärbung an der Eintropfstelle auf die Bildung von Carboniumionen hinwies. Bei der Aufarbeitung erhielten wir aus Petroläther ein gelbes Öl, und nach

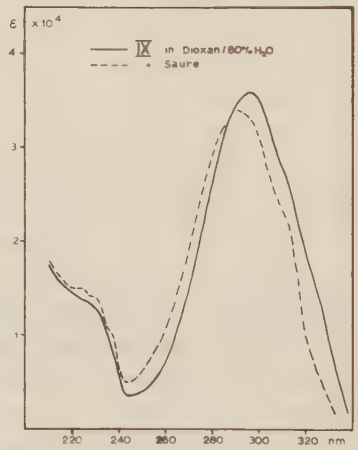


Abb.10 IX in Dioxan/80% Wasser

längerem Stehen im Kühlschrank auch warzenförmige Kristalle, die mechanisch abgetrennt und mehrfach umkristallisiert wurden. Ein ähnliches Verhalten konnte bei der Umwandlung von III in IV beobachtet werden (vgl. S. 19). Während das Öl ein dem Spektrum VIIa gleiches UV-Spektrum lieferte, war das der Kristalle identisch mit dem von VII. Daß es sich bei den in 40%iger Ausbeute isolierten Kristallen um VII handelt, geht aus den IR-Spektren hervor; das der Kristalle (Abb.14) stimmte mit dem von VII (Abb.12) völlig überein.

Obwohl sich die beiden IR-Spektren der Carbinole VII und IX (Abb.12 u. 13) nicht wesentlich unterscheiden, im Gegensatz zu dem von VIII (Abb.11), konnte doch wegen der unterschiedlichen Frequenzen der OH-Valenzschwingung (für VII bei 3460 cm^{-1} und für IX bei 3375 cm^{-1}) sowie der Unterschiede im "fingerprint"-Gebiet von 700 - 1100 cm^{-1} eine eindeutige Strukturzuordnung getroffen werden. Schmelzpunkt und UV-Spektrum unterstreichen zusätzlich die Identität von VII und den aus der Umlagerung erhaltenen Kristallen.

Auch das Öl, das ein UV-Spektrum VIIa besaß, zeigte im IR-Spektrum eine deutliche Carbinolstruktur, allerdings waren die Banden breit und verwaschen, so daß keine Entscheidung zwischen den beiden in Frage kommenden Strukturen VII und IX getroffen werden konnte. Es könnte sich bei dem Öl um ein Gemisch aus VII und IX handeln, mit geringerer Wahrscheinlichkeit auch um eines der cis-Isomeren von VII. Dagegen sind Abbauprodukte in größerer Menge, so eventuell entstandene Carbonylverbindungen, mit Sicherheit auszuschließen.

Damit war experimentell gesichert, daß bei der Umlagerung von VIII zu einem erheblichen Teil das Carbinol VII gebildet wird, entgegen den eingangs angestellten Überlegungen. Zur theoretischen Deutung dieser Befunde vgl. S.33.

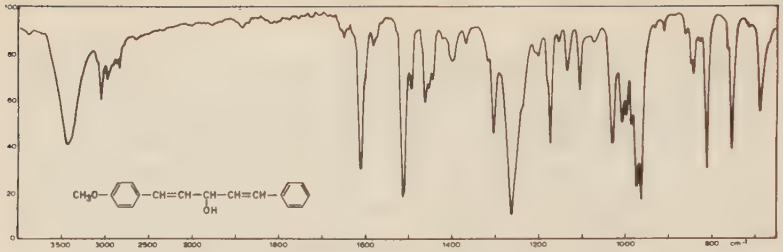


Abb.11 IR-Spektrum von VIII

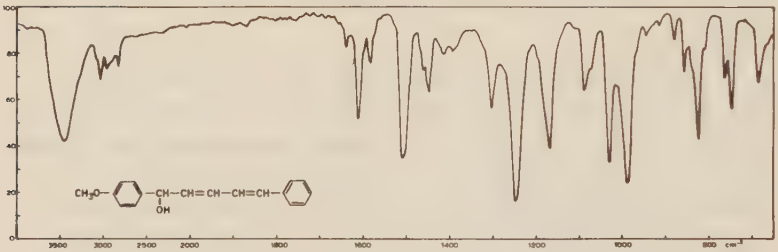


Abb.12 IR-Spektrum von VII

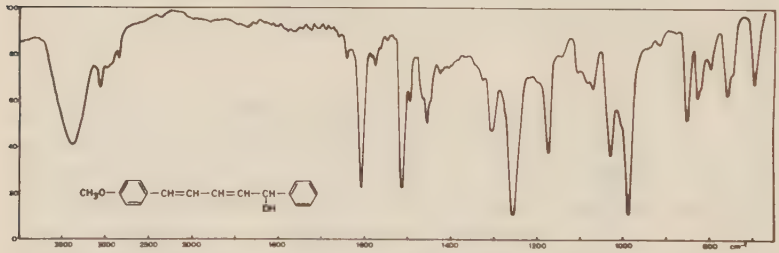


Abb.13 IR-Spektrum von IX

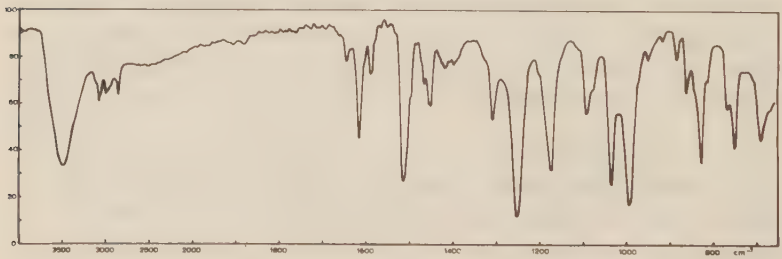


Abb.14 IR-Spektrum der aus der Umlagerung erhaltenen Kristalle

5.) Die kinetische Untersuchung der Umlagerung

a) Zur Meßtechnik

Neben der Möglichkeit zur qualitativen Unterscheidung zwischen den beiden isomeren Formen der Carbinole gestattet die UV-Spektroskopie auch eine durch die Genauigkeit des zur Verfügung stehenden Gerätes begrenzte quantitative kinetische Untersuchung der säurekatalysierten Umlagerung. Ihre Geschwindigkeit wurde an I in Methanol- bzw. Dioxan-Wasser-Gemischen in Abhängigkeit von der Protonenkonzentration und vom Lösungsmittel studiert. Mit den Carbinolen III und V konnte außerdem der Einfluß von Substituenten auf die Umlagerungsgeschwindigkeit ermittelt werden.

Wir stellten das Spektrometer auf eines der Maxima zweier isomerer Carbinole fest ein und registrierten bei einer bestimmten Protonenkonzentration die Änderung der Extinktion mit der Zeit durch den zeitlich konstanten Schreibervorschub. Daß die Umlagerung in der Küvette quantitativ erfolgt, ist an dem Auftreten eines isosbestischen Punktes[39] beim Übereinanderschreiben mehrerer Spektren in festen Zeitabständen zu schließen (Abb.15). Aus diesem Grunde war es gleichgültig, auf welches der beiden Maxima eingestellt wurde, denn die Summe der Konzentrationen von verschwindendem und entstehendem Carbinol mußte immer gleich der Ausgangskonzentration sein. In der Regel stellten wir auf das langwellige Maximum ein, da hier die Extinktionsänderung größer war.

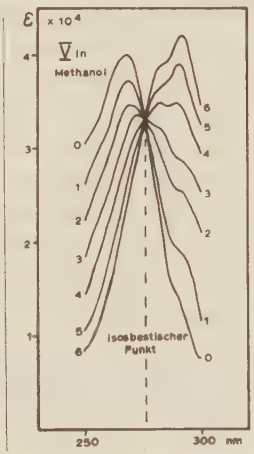


Abb.15, V in Methanol mit Säure, nach o,5;2;4 usw. min. aufgenommen.

Eichgeraden erhielt man aus der linearen Beziehung zwischen Extinktion und Konzentration, indem man die Extinktion zur Zeit t=0 der Konzentration 0 (für das Endprodukt) und die nach beendeter Umlagerung zeitlich konstante Extinktion der Gesamtkonzentration gleichsetzte. Es wurden auch Eichgeraden mit Lösungen definierter Konzentration und unter Berücksichtigung der bei einem Maximum ebenfalls vorhandenen schwächeren Extinktion des korrespondierenden Carbinols aufgestellt. Da sie keine anderen Werte ergaben, wurde die einfachere zuerst genannte Methode benutzt.

Der Küvettenraum des Spektrometers war mit einem Umlaufthermostaten auf 20°C thermostatisiert. Es wurden 1cm-Quarzglasküvetten normaler Größe mit Schliffstopfen benutzt, die Küvette im Vergleichsstrahl enthielt Lösungsmittel bzw. -gemisch. 2,5 ml einer Carbinollösung definierter Konzentration (um $2 \cdot 10^{-5}$m) gab man in die Meßküvette und registrierte die Extinktion bzw. Konzentration zur Zeit t=0. Anschließend pipettierte man mit einer Mikropipette 0,02 ml Salzsäure definierter Konzentration (von 0,01n bis 10n) in die Meßlösung, brachte eine Stoppuhr zum Laufen, schüttelte kurz um und schaltete das Gerät wieder ein. Nach genau 0,25 min wurde der Schreiber zum Laufen gebracht und so die Änderung der Konzentration mit der Zeit registriert. Die ersten 0,25 min der Reaktion gehen für die Messung verloren, da sie zum Umschütteln der Reaktionslösung und zum Einstellen des Gerätes benötigt werden, sie können aber gut aus dem Kurvenverlauf auf den Ausgangswert extrapoliert werden. Die Volumenänderung in der Meßküvette durch Zugabe von 0,02 ml Säure beeinträchtigte die Genauigkeit der Messung nicht, da sie mit weniger als 1% innerhalb der Fehlergrenze des Gerätes lag (vgl. S.15).

b) Die Ergebnisse der Kinetik

Für I in Dioxan und Methanol mit jeweils 0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 60% und 80% (Volumen-%) Wasser wurden Konzentrations-Zeit-Kurven bei drei verschiedenen Protonenkonzentrationen gemessen. In Abb.16 sind diese Kurven für 0,02n, 0,04n und 0,08n Säure in Dioxan/20% Wasser wiedergegeben. Die Umlagerung von III und V ist in Dioxan mit 0%, 10% und 80% Wasser studiert worden.

Da nicht alle aufgenommenen Konzentrations-Zeit-Kurven hier wiedergegeben werden können, ist als Kriterium für die Umlagerungsgeschwindigkeit die leicht zu bestimmende Halbwertszeit, d.h. die Zeit, bei der die Konzentration des Ausgangsproduktes auf die Hälfte seines ursprünglichen Wertes abgesunken ist, angegeben. Nachdem gesichert war, daß die Umlagerung bei bestimmter Protonenkonzentration und in definiertem Lösungsmittel bezüglich der Carbinolkonzentration nach einer Reaktion 1.Ordnung verläuft, konnten mit den Halbwertszeiten über die Beziehung $k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ die Geschwindigkeitskonstanten errechnet werden. Die k_1-Werte sind zwar wegen der Ungenauigkeit der Halbwertszeiten mit einem gewissen Fehler behaftet, aber für die in dieser Arbeit gewünschten Informationen genügten solche Richtwerte. Im Einzelfall konnte auch eine gute Übereinstimmung erzielt werden zwischen k_1-Werten, die aus den Halbwertszeiten über obige Beziehung erhalten wurden und solchen, die gleich dem Anstieg der Geraden waren, die sich beim Auftragen der Werte der Konzentrationsfunktion gegen die Zeit ergab (Abb.17, in Klammern die errechneten k_1-Werte).

Die Halbwertszeiten $t_{1/2}$ und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und der Protonenkonzentration sind in Tabelle 3 (S. 49) zusammengefaßt.

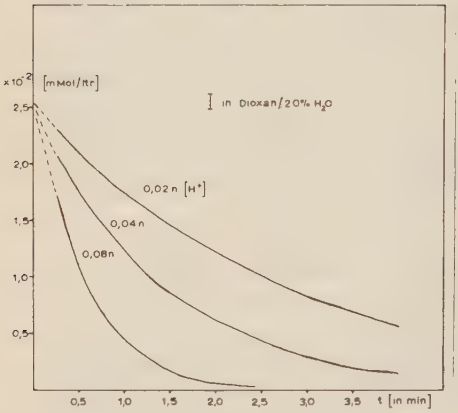


Abb.16

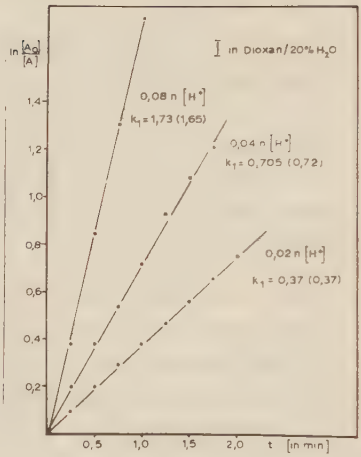


Abb.17

Die Interpretation der Werte in Tabelle 3 gestattet folgende Verallgemeinerungen:

1. die protonenkatalysierte Umlagerung der Distyrylcarbinole verläuft bezüglich der Carbinolkonzentration nach einer Reaktion 1. Ordnung (Abb.17).

2. die Geschwindigkeitskonstanten k_1 sind nahezu direkt proportional der Protonenkonzentration (Abb.18).

3. die Umlagerungsgeschwindigkeit hängt vom Wassergehalt des organischen Lösungsmittels in der Weise ab, daß bei 20% Wasser im Lösungsmittel ein Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit auftritt. In Abb.19 sind die Halbwertszeiten in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Methanols aufgetragen. Ein ähnliches Bild erhält man für Dioxan-Wassergemische, nur das hier bei niedrigen Wassergehalten die Umlagerung sehr viel langsamer erfolgt, während beide Lösungsmittel mit 80% Wasser gleiche Werte liefern.

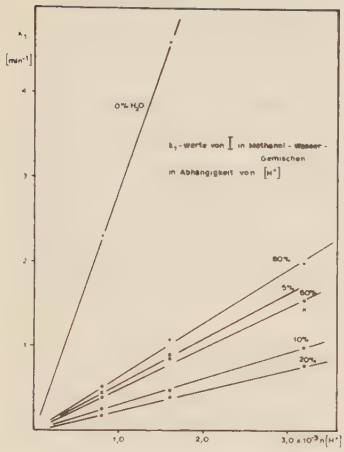


Abb.18

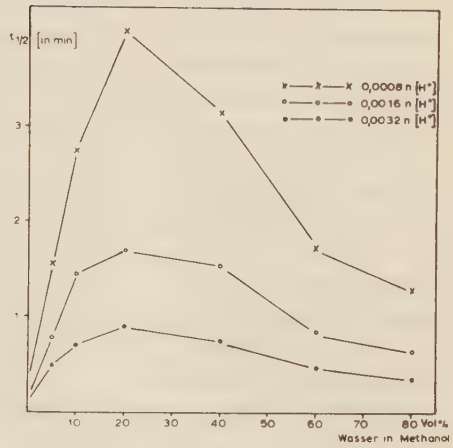


Abb.19

4. Substituenten 1.Ordnung mit positivem mesomeren Effekt in p-Stellung erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit. Dagegen wird sie durch die Chlorsubstitution in p-Stellung infolge des starken negativen induktiven Effektes des Chlors herabgesetzt. Ähnliches Verhalten dürften auch Substituenten 2.Ordnung zeigen, da sie ebenfalls die negative Ladungsdichte im konjugierten System herabsetzen (Abb.20 und 21). Die Konzentrations-Zeit-Kurve für III in Abb.20 wurde mit Hilfe der linearen Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstante und Protonenkonzentration aus dem Wert k_1=0,805 für $0{,}8 \cdot 10^{-4}$n H^+ errechnet (Abb.21).

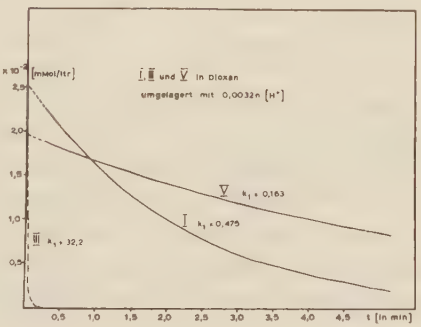


Abb.20

Unter vergleichbaren Bedingungen wird III etwa 68 mal schneller und V etwa 3 mal langsamer umgelagert als I.

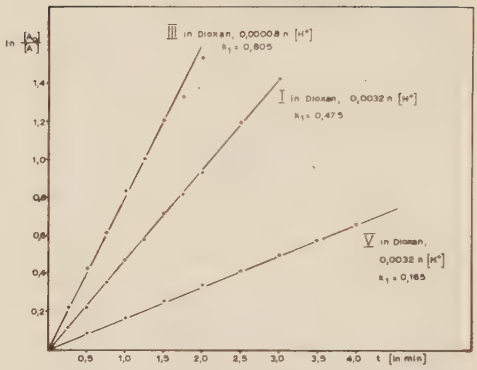


Abb.21

Ähnliche Ergebnisse erhielt E.A. Braude[3] beim Studium der Umlagerung von Phenylpropenylcarbinol mit 0,1n Salzsäure und Äthinyl-propenylcarbinol mit 1,0n Salzsäure in Äthanol, Aceton und Dioxan mit verschiedenen Wassergehalten.

c) Diskussion eines Umlagerungsmechanismus

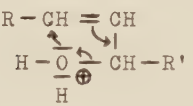
In Anlehnung an die Arbeiten von E.A. Braude[3] u. Mitarb. sollen drei mögliche Reaktionsmechanismen für die protonenkatalysierte Umlagerung zur Diskussion gestellt werden.

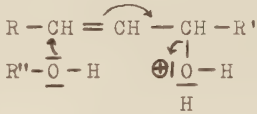
A) $ROH \underset{\text{schnell}}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} ROH_2^+ \underset{\text{langsam}}{\longrightarrow} R'OH_2^+ \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R'OH$

B) $ROH \underset{\text{langsam}}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R^+ + H_2O \underset{\text{schnell}}{\longrightarrow} R'OH_2^+ \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R'OH$

Triebkraft für die leichte Umlagerung ist der Gewinn an Mesomerieenergie beim Übergang vom Styryl- zum Phenylbutadienylsystem. In jedem Fall beginnt die Umlagerung mit der Übertragung eines Protons vom Lösungsmittel auf den Carbinolsauerstoff, denn in protonenfreien und alkalischen Lösungen sind die Carbinole beständig. Für Mechanismus A wäre der geschwindigkeitsbestimmenden Isomerisierung des Oxoniumions, die intra- oder intermole-

kular als Synchronprozeß verlaufen kann, eine schnelle Protonenaddition an den Carbinolsauerstoff vorgelagert. Daß solche Protonenübertragungen vom Lösungsmittel auf das gelöste Molekül schnell verlaufen, ist bekannt[22]. Für die intramolekulare Umlagerung ist ein 4-Ring-Übergangszustand a) zu postulieren, während die z.B. intermolekulare Umlagerung bei der Methylätherbildung einen kettenförmigen Übergangszustand b) aus mindestens 5 beteiligten Atomen besitzen sollte.

a) 

b) 

In Mechanismus B ist das Proton bei der Bildung des Carboniumions am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt, die Wanderung des π-Elektronenpaars und die Stabilisierung des isomeren Carboniumions durch Anlagerung eines Lösungsmittelmoleküls mit nachfolgender Abspaltung eines Protons soll schnell erfolgen. Diesen Mechanismus konnte E.A. Braude[3] selbst ausschließen mit der Untersuchung der Umlagerung von einem Carbinol und seinem homologen Acetat, die trotz unterschiedlicher Basizität von Carbinol- und Acetoxysauerstoff nach der gleichen Kinetik verlaufen.

Nach unseren Erfahrungen wäre aber ein anderer, über Carboniumionen verlaufender Mechanismus C durchaus denkbar.

C) $ROH \xrightarrow[\text{schnell}]{H^+} ROH_2^+ \xrightarrow[\text{langsam}]{} R^+ + H_2O \longrightarrow$ schnelle Folgereaktionen

In einer schnellen, der eigentlichen Isomerisierung

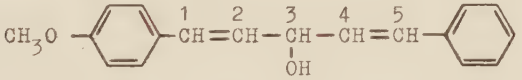
vorgelagerten Reaktion soll die Addition des Protons erfolgen und die Spaltung der C-O-Bindung unter Bildung des Carboniumions und eines Wassermoleküls der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Der Unterschied zu Mechanismus A ist nur qualitativer Art, denn beide unterscheiden sich lediglich in dem Grad der Bindungslösung im Übergangszustand.

Daß unter bestimmten Bedingungen die Carboniumionen durchaus existent sein können, ist aus der Halochromie der Carbinole ersichtlich. Allerdings konnte bei unseren Umlagerungen in sehr verdünnten Lösungen niemals die Farbe eines Carboniumions beobachtet werden. Nur bei der Umlagerung der methoxysubstituierten Carbinole III und VIII in sehr viel konzentrierteren Lösungen wurden Carboniumionen in geringer Menge gebildet (schwache Blaufärbung), obwohl mit Wasserüberschuß und nur etwa 0,1n Salzsäure gearbeitet wurde.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die blaugrüne Färbung, die bei der Adsorption von III an Aluminiumoxid oder Kieselgel hoher Aktivität auftrat (vgl.S.36). Ein anderes Verhalten zeigte I an basischem Aluminiumoxid der Aktivität I. Es wurde nicht in der roten Farbe des Carboniumions, sondern als eine gelbe Zone adsorbiert und erwies sich nach der Elution als vollständig umgelagert, obwohl die Carbinole sonst im alkalischen Medium beständig sind. Die auch im basischen Aluminiumoxid vorhandenen lewissauren Elektronenlücken am Aluminium mußten die Umlagerung bewirkt haben. Den Reaktionsablauf hat man sich dabei so vorzustellen, daß im adsorbierten Zustand die Elektronenlücken mit den freien Elektronenpaaren des Carbinolsauerstoffs besetzt werden, wodurch die C-O-Bindung im Carbinol so geschwächt wird, daß eine in diesem Fall sicher intramolekulare Umlagerung

mit 4-Ring-Übergangszustand ablaufen kann. Diese Vorstellung läßt sich gut mit dem Mechanismus A in Einklang bringen, obwohl hier natürlich andere Reaktionsbedingungen als in protonenhaltigen Lösungen vorliegen.

Einen weiteren Einblick in diese Vorgänge gewährt die Untersuchung über den Einfluß der p-Methoxygruppe auf die Richtung der "Hydroxylwanderung". Bei der Umlagerung von VIII konnten, abgesehen von eventuell ebenfalls entstandenem Carbinol IX, Kristalle mit der energetisch etwas weniger begünstigten Phenylbutadienstruktur von VII isoliert werden (vgl. S.23). Dieser experimentelle Befund läßt sich leicht erklären unter Berücksichtigung der negativierenden Wirkung der p-Methoxygruppe auf die eine Hälfte des Moleküls.



VIII

Im Carbinol VIII trägt das Kohlenstoffatom 2 wegen des von der Methoxygruppe ausgeübten Elektronendruckes eine größere negative Partialladung als das C-Atom 4. Folglich wird bei der Lösung der C-O-Bindung unter dem Einfluß von Protonen der am C-Atom 3 entstehende Elektronenunterschuß eher durch Elektronenübernahme vom C-Atom 2 als vom C-Atom 4 zu erwarten sein. Eine andere Erklärung, die sich auf die gegenüber C-Atom 5 größere Stabilität der positiven Ladung am C-Atom 1 bezieht, u.z. wegen der größeren Zahl von mesomeren Grenzformeln in Nachbarschaft zur p-Methoxygruppe, dürfte weniger zutreffend sein, da sie die Bildung des Carboniumions voraussetzt.

Insgesamt darf gesagt werden, daß die Umlagerung umso leichter erfolgt, je größer die negative Ladungsdichte in Nachbarschaft zur Carbinolgruppe ist.

Der Lösungsmitteleinfluß auf die Geschwindigkeit der Umlagerung (Abb.19, S.29 und Tabelle 3, S. 49) kann einmal durch unterschiedliche Solvatation sowohl der Carbonium- bzw. Oxoniumionen wie auch der Protonen, zum anderen durch die Abhängigkeit der Säurestärke von der Lösungsmittelzusammensetzung bedingt sein. Nach E.A. Braude[3] ist die Unlagerung der Carbinole von der Aciditätsfunktion der Salzsäure im Lösungsmittelgemisch und nicht von der stöchiometrischen Protonenkonzentration kontrolliert. Er erhält vom Wassergehalt des Lösungsmittels unabhängige Konstanten für die Geschwindigkeitsgleichung, wenn $\log k_1 - H$ berechnet wird, wobei H die Aciditätsfunktion darstellt.

6.) Das Verhalten von I an aktiven Sorbentien

a) Die Umlagerung an basischem Aluminiumoxid, Aktivität I

Bei dem Versuch, I chromatographisch an Aluminiumoxid von Verunreinigungen zu reinigen, wurde eine interessante Feststellung gemacht. Kurz nach dem Aufgeben von I in Benzol auf eine Säule von neutralem Aluminiumoxid der Aktivität I trat eine schwache Rotfärbung auf, die als Hinweis für die Bildung des Carboniumions angesehen werden kann. Solche Effekte der Farbvertiefung oder Farbänderung bei der Adsorption von organischen Farbstoffmolekülen an feste Oberflächen sind schon früher beschrieben worden[23]. Bei uns verfärbte sich jedoch die Zone über dunkelbraun zu einer goldgelben schmalen Zone, die mit gereinigtem, säurefreien Chloroform eluiert wurde. Ihr voraus lief eine breite farblose, im UV-Licht schwach fluoreszierende Zone, die im Dünnschichtchromatogramm mit Benzol-Chloroform 1:1 als Fließmittel einen mit Salzsäuredämpfen rot anzufärbenden Carbinolfleck gab. Die schmale goldgelbe Zone zeigte auf Kieselgel G-Schichten sowohl mit Benzol-Chloroform 1:1 als auch mit n-Hexan-Aceton 1:1 als Fließmittel einen mit Cinnamylidenacetophenon identischen Flecken. Ausgeprägter war diese Erscheinung erwartungsgemäß an saurem Aluminiumoxid Akt.I. Das auch hier in der resultierenden gelben Zone nachweisbare Cinnamylidenacetophenon konnte durch Autoxydation bzw. Dehydrierung von umgelagertem Distyrylcarbinol I entstanden sein.[12]

Gab man I in absolutem Benzol auf eine mit Benzol angefeuchtete Säule von basischem Aluminiumoxid Akt.I, wurde das Carbinol in einer breiten gelben Zone adsorbiert, ohne daß die rote Farbe des Carboniumions auftrat. Mit gereinigtem Chloroform wurde diese Zone von der Säule gewaschen

und erschien nahezu farblos im Eluat. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte Spuren der beiden möglichen Ketone Dibenzalaceton und Cinnamylidenacetophenon sowie einen intensiven Carbinolfleck. Da in dem eingesetzten Fließmittelsystem Benzol-Chloroform 1:1 die beiden isomeren Carbinole I und II gleiche Rf-Werte besitzen[12], wurden die aus dem Eluat isolierten farblosen Kristalle UV-spektroskopisch untersucht. Das Absorptionsmaximum bei 288 nm und die 3 Schultern bei 221, 228 und 235 nm sprachen für das Vorliegen des Carbinols II. Daß es sich tatsächlich um II und nicht den aus zwei Carbinolmolekülen gebildeten Äther handelte, konnte mit der Elementaranalyse und dem Schmelzpunkt gesichert werden. Die Umlagerung von I war von den lewissauren Elektronenlücken des basischen Aluminiumoxids katalysiert worden, denn gewöhnlich ist I im alkalischen Medium beständig. Die Beziehungen dieses Experiments zum Mechanismus der Umlagerung wurden auf Seite 32 diskutiert.

b) Die Chromatographie von I an basischem Kieselgel, Akt. I

Wenn die Elektronenlücken im Aluminiumoxid für die oben beschriebene Umlagerung verantwortlich gemacht werden können, sollte sich Kieselgel mit tetravalent gebundenem Silicium anders gegenüber I verhalten und dessen ursprüngliche Struktur erhalten. Die ersten Versuche am Kieselgel Woelm zur Chromatographie Akt.I waren entmutigend, denn die gesamte Säule färbte sich intensiv weinrot und nach etwa 15 min dunkelbraun. Es stellte sich heraus, daß das Kieselgel von der Fabrikation her mineralsauer war, wie nach Aufschlämmen in dest. Wasser mit Indikatorpapier leicht geprüft werden konnte. Erst mit Ammoniakwasser desaktiviertes Kieselgel (1 ml konz. Ammoniakwasser auf 20g SiO_2, Akt. kleiner als II) brachte das erwartete

Ergebnis, I konnte unverändert zurückerhalten werden. Ein gleiches Verhalten zeigt jedoch auch basisches Aluminiumoxid der Aktivität II.

Ungeklärt war damit immer noch die Frage, ob die Desaktivierung neben der Alkalisierung nicht ebenfalls notwendig ist für die Verhinderung der Umlagerung. Vom Triphenylchlormethan ist bekannt[24], daß bereits etwa 1% Wassergehalt des Sorbens die gelbe Adsorptionsfarbe unterbindet. Als Erklärung hierfür dient die Vorstellung, daß die Wassermoleküle infolge isothermer Destillation und Thermodiffusion die aktivsten Zentren besetzen, welche Gitterfehlstellen, auch in Form von Elektronenlücken, sein können.

Es wurde deshalb ein weiterer Versuch mit basischem Kieselgel der Aktivität I ausgeführt. Dieses Kieselgel konnte durch Aufschlämmen von dem käuflichen sauren Kieselgel in 0,5n Natronlauge und Reaktivierung bei 150°C erhalten werden. Es besaß die Akt.I, denn Triphenylchlormethan wurde aus Benzol mit goldgelber Farbe adsorbiert. I, das an diesem Kieselgel eine kaum sichtbare gelbbraune Zone gab, erschien wie erwartet mit viel Chloroform unverändert im Eluat (Absorptionsmaximum bei 262 nm, Smp.:66-68°C).

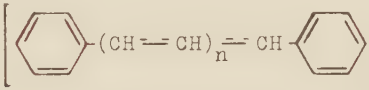
Aus diesem Ergebnis können zwei Schlüsse gezogen werden, einmal, daß für die Umlagerung von I an basischem Aluminiumoxid, Akt.I die lewissauren Elektronenlücken des Aluminiums nötig sind, zum anderen, daß diese Elektronenlücken als aktivste Zentren im Aluminiumoxid bei der Desaktivierung mit Wasser zuerst besetzt werden.

Sehr viel ausgeprägter ist die Reaktion des p,p'-Dimethoxydistyrylcarbinols III mit den aktiven Sorbentien, was

im Einklang mit der höheren Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung wie auch der größeren Stabilität des Carboniumperchlorates steht. Hier trat selbst bei der Adsorption an basisches Aluminiumoxid der Aktivität I aus benzolischer Lösung eine schwache Blaugrünfärbung ein. Die tief blaugrün gefärbten Zonen verändern sich jedoch sehr rasch zu schmutzig braunen Zonen, was auf eine Zerstörung des Carbinols am Sorbens hinweist.

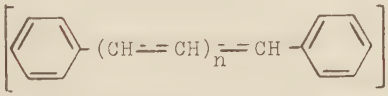
7.) Über Carbonium-polymethin-farbsalze

In jüngerer Zeit ist mehrfach über Carbonium- und Carbeniat-polymethin-farbsalze berichtet worden, die zum Teil über Homologe des Distyrylcarbinols synthetisiert worden sind. Aus der Umsetzung der Carbinole mit starken Säuren wie Tetrafluoborsäure oder Perchlorsäure erhält man Farbsalze, in denen ein mesomeriestabilisiertes Polymethincarboniumion der Farbträger ist. Die folgenden kristallinen, unterhalb -40°C in inerter Atmosphäre beständigen Fluoborate, wurden von K. Hafner und H. Pelster[10] beschrieben.



Das erste Glied mit n=0 konnte nur als Öl gefaßt werden. Jede hinzukommende Doppelbindung bewirkte eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums um durchschnittlich 67 nm.

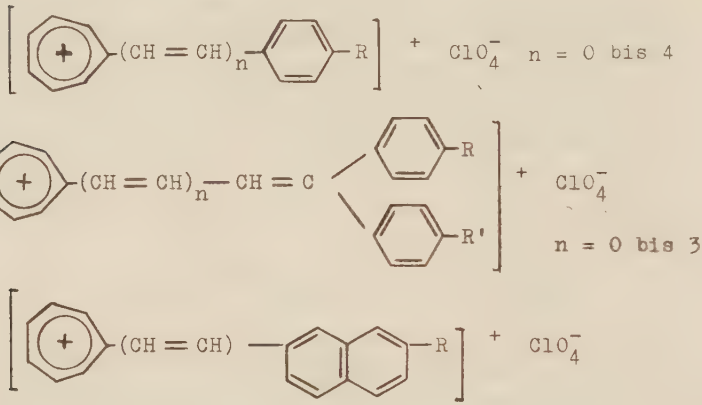
Aus den Methyläthern der Carbinole erhielten K. Hafner und K. Goliasch[21] durch Umsetzen mit metallischem Natrium die analogen, unterhalb -60°C längere Zeit haltbaren Polymethin-carbeniat-farbsalze.



Das Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich wurde bei Verlängerung der Kette um eine Doppelbindung durchschnittlich 33 nm bathochrom verschoben.

Polymethin-carbeniat-salze mit quasiaromatischen Anionen (Cyclopentadien, Inden und Fluoren) anstelle der Phenylkerne in obiger Formel, beschrieben Ch. Jutz und H. Amschler[25].

Außerdem berichteten Ch. Jutz und Mitarb.[26] über eine große Zahl farbiger Polymethin-carboniumionen, die sich vom Tropyliumperchlorat ableiten.



Alle diese Carboniumionen wurden nicht über die Carbinole erhalten, sondern hauptsächlich durch Kondensation von Methyltropyliumperchlorat mit den entsprechenden aromatischen Aldehyden in Eisessig. Die Zahl der olefinischen Doppelbindungen und die Art des Substituenten sind hinsichtlich ihres Einflusses auf die längstwellige Absorptionsbande untersucht worden. Diese Bande wird von Ch. Jutz einem innermolekularen Elektronentransfer vom Phenylkern zum Tropyliumsystem längs der Polyenkette gemäß dem geradkettigen Modell-Ion von Th. Förster[27] zugeordnet.

Es lag nahe, auch unsere Carbinole auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Carboniumionen zu prüfen. Das aus dem Distyrylcarbinol gebildete Polymethincarboniumion hat bereits K. Hafner[10] als Tetrafluoborat beschrieben. Es bildet blauviolette, in inerter Atmosphäre unterhalb -40°C beständige Kristalle, mit einem Absorptionsmaximum von 555 nm bei Raumtemperatur in Methylenchlorid.

Von unseren Carbinolen konnten Perchlorate bei Raumtemperatur nur in Lösung erhalten werden, mit Ausnahme des p,p'-Dimethoxydistyrylcarbinols III, das ein beständiges Perchlorat in Form von dunkelblau glänzenden Kristallen bildet. Es soll weiter unten ausführlich beschrieben werden.

In Tabelle 2 (Seite 48) sind die Absorptionsmaxima der Perchlorate in Methylenchlorid angegeben. Das in Methylenchlorid gelöste Carbinol wurde dabei mit einem Tropfen 60%iger wässriger Perchlorsäure durchgeschüttelt, die so entstandene Farblösung war beständig genug, um ein Spektrum im sichtbaren Bereich aufnehmen zu können. Das geringe Lösungsvermögen des Methylenchlorids für Wasser verhinderte die Hydrolyse der Farbsalze. Eine Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten war jedoch bis auf den des p,p'-Dimethoxydistyrylcarbonium-perchlorates wegen der undefinierten Konzentrationsverhältnisse nicht möglich.

Für das Distyrylcarbonium-perchlorat wurde bei 20°C in Methylenchlorid ein Absorptionsmaximum bei 570 nm (weinrote Lösung) gefunden, was sich etwas von der Angabe K. Hafners[10] (555 nm für das Tetrafluoborat) unterscheidet. Allerdings liegt der Fehler des verwendeten Spektrometers in diesem Bereich bei 10 nm.

Übereinstimmend mit der Theorie geben die drei isomeren einfach p-methoxysubstituierten Carbinole VII, VIII und IX ein einheitliches Carboniumion mit dem Absorptionsmaximum bei 612 nm. Dieses liegt ziemlich genau zwischen dem des Distyrylcarboniumions und dem des p,p'-Dimethoxydistyrylcarboniumions (655 nm). Pro p-Methoxygruppe im Distyrylcarbinol wird also das Maximum des Carboniumions um 42 nm bathochrom verschoben.

8.) Das p,p'-Dimethoxydistyrylcarbonium-perchlorat

Wie bereits erwähnt, wurde als einziges bei Raumtemperatur in fester Form beständiges Farbsalz des p,p'-Dimethoxydistyrylcarbonium-perchlorat erhalten. Es fällt als glänzende intensiv blaue Blättchen an, wenn man eine konzentrierte Lösung von III in Aceton mit einigen Tropfen 60%-iger wässriger Perchlorsäure versetzt und im Eis- oder Aceton-Trockeneis-Bad abkühlt. Man muß rasch absaugen, sonst zersetzt sich das Farbsalz. Wasser- und Alkoholzusatz zum Aceton solvolysieren das Farbsalz unter Entfärbung. Erwärmen der blauen Lösung führt zur Zersetzung, was sich durch eine Rotbraunfärbung anzeigt. Das einmal gebildete und isolierte Produkt ist jedoch lange Zeit im verschlossenen Gefäß ohne jede Vorsichtsmaßnahmen unverändert haltbar. Der Hydrolyse widersteht es wegen seiner geringen Benetzbarkeit.

Man kann die blauen Kristalle auch gut umkristallisieren, wenn man sie in absolutem Acetonitril löst und mit etwas absolutem Diäthyläther wieder ausfällt. Die metallisch glänzenden blauen Spieße vom Smp.: 125-126°C ergaben folgende Analyse:

Einwaage: 4,342 mg, 9,592 mg CO_2, 4,342 mg H_2O

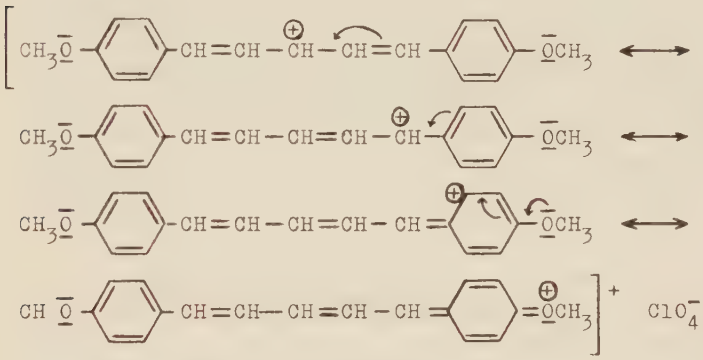
gefunden: C: 60,29% H: 5,44%

berechnet: C: 60,24% H: 5,06%

für die Summenformel $C_{19}H_{19}O_6Cl$ (378,81)

Das analoge Chlorid kann man durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung von III darstellen. Es fällt augenblicklich als mikrokristallines graublaues Pulver aus. In seinem Verhalten gleicht es dem Perchlorat, es ist jedoch nicht ganz so beständig wie dieses.

Die relativ gute Stabilität des p,p'-Dimethoxydistyrylcarboniumions hat ihre Ursache in der Beteiligung der nichtbindenden Elektronenpaare der Methoxysauerstoffe an der Mesomerie des Carboniumions. Insgesamt können 9 Kohlenstoffatome (4 nicht identische) im Molekül formale Ladungsträger sein:



Die Stabilisierung dieses Ions drückt sich auch aus in der bathochromen Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums in Methylenchlorid um nahezu 100 nm auf 655 nm (ε = 86.000) im Vergleich zum Distyrylcarboniumion mit 570 nm.

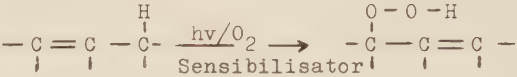
Während kristallines p,p'-Dimethoxydistyrylcarbonium-perchlorat in absolutem Methanol sofort der Solvolyse unterliegt, kann die Farbe des Ions mit einem Überschuß an konzentrierter wässriger Säure so stabilisiert werden, daß sich das Absorptionsmaximum in Methanol bestimmen läßt. Es liegt sowohl für das Chlorid wie das Perchlorat bei 635 nm. Die negative Solvatochromie ist überraschend, denn beim Übergang zu polareren Lösungsmitteln sollte der ionogene Zustand zunehmend stabilisiert werden. Man hat diese Erscheinung bei Merocyaninen eingehend studiert und

mit der hohen Beteiligung von zwitterionigen Strukturen am Grundzustand erklärt, wobei durch die zusätzliche Stabilisierung in polaren Lösungsmitteln die Symmetrie des Konjugationssystems so vermindert wird, daß für die Elektronenanregung höhere Energien nötig werden[28].

Für unser Carboniumion ist die negative Solvatochromie im Verein mit dem Substituenteneinfluß auf die Absorption und der schmalen symmetrischen Bandenform ein Argument für einen innermolekularen Elektronentransfer, wie ihn Ch. Jutz für die Tropyliumpolymethine gefordert hat[26].

9.) Über die Autoxydation der Distyrylcarbinole

Die Autoxydation der Distyrylcarbinole sollte mit dem Angriff eines Sauerstoffradikals auf die unter dem Einfluß der benachbarten Styrylgruppen aktivierte C-H-Bindung der Carbinolgruppe ähnlich dem α-Methylenmechanismus[5] bei ungesättigten Fettsäuren eingeleitet werden. Nachfolgend könnte die zu Benzaldehyd führende Umlagerung und Molekülspaltung ablaufen. Möglicherweise wäre auch eine "indirekt substituierende Addition in Allylstellung", wie sie von G.O. Schenck[29] und Mitarb. gefunden wurde bei der photosensibilisierten Sauerstoffübertragung auf (+)-Limonen u.a., für die Umlagerung unter Sauerstoffeinwirkung in Betracht zu ziehen.



Einen Einblick in die Autoxydationsvorgänge unserer Carbinole sollte der Sauerstoffverbrauch in Abhängigkeit von der Zeit bringen. Zu diesem Zweck wurden 140 mg mehrfach umkristallisiertes Distyrylcarbinol I in einer auf 20°C thermostatisierten Mikrohydrierapparatur unter reinem Sauerstoff drei Wochen lang aufbewahrt und das Sauerstoffvolumen täglich gemessen (Abb.22). Der Sauerstoffverbrauch entsprach etwa einem 1/4-molaren Umsatz, wobei das Ende der Sauerstoffaufnahme

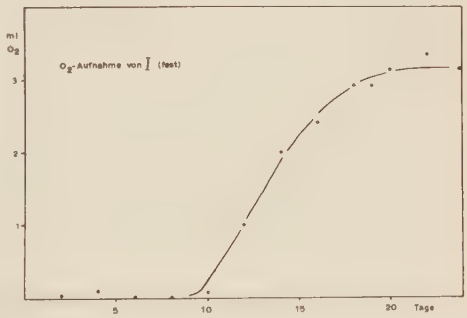


Abb.22

aber auch durch die Verkleinerung der Oberfläche des Carbinols infolge Verharzung bedingt sein kann. Im gelben harzigen Reaktionsprodukt konnte mit Hilfe der UV-Spektroskopie eine teilweise Konjugation der olefinischen Doppelbindungen festgestellt werden. Die Isolierung einer einheitlichen Substanz gelang nicht.

Bei einem anderen Versuch wurde in einer normalen 100 ml-Schüttelhydrierbirne, die an eine 10 ml-Gasmeßbürette mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit angeschlossen war, der Sauerstoffverbrauch von p,p'-Dimethoxydistyrylcarbinol III in gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel gemessen. 500 mg III wurden in 40 ml CCl_4, das vorher mit Sauerstoff gesättigt worden war, unter lösungsmittelgesättigtem Sauerstoffgas mehrere Stunden geschüttelt. Nachdem sich in den ersten beiden Stunden das Gasvolumen nicht geändert hatte, haben wir 50 mg Benzoylperoxid zu der Lösung gegeben, worauf unter Gelbfärbung eine Sauerstoffaufnahme stattfand (Abb.23). Der Umsatz war weniger als 1/5-molar. Auch hier konnte UV-spektroskopisch eine teilweise Umlagerung des Carbinols gefunden werden. Mit 2,4-DNP-Lösung erhielten wir keinen auf entstandene Carbonylverbindungen hinweisenden Niederschlag.

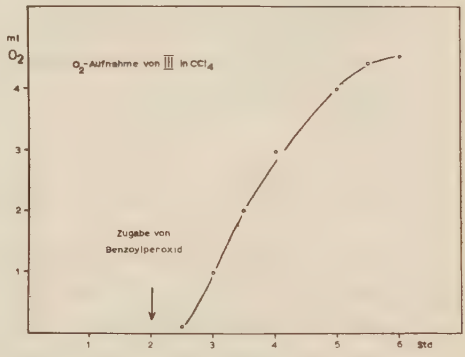


Abb.23

Da diese Autoxydationsversuche äußerst schlecht reprodu-

zierbar und mit vielen Unsicherheiten behaftet waren, wurden sie nicht weiter verfolgt. Die ausgesprochen leicht erfolgende Verharzung der Carbinole an der Laborluft, ist wohl zum Teil auch auf Säuredämpfe in derselben und die damit hervorgerufene Umlagerung zurückzuführen.

ANHANG

Tabelle 1

UV-Absorptionsmaxima und Extinktionswerte der Carbinole

Carbinol	Methanol		Dioxan/80% H_2O		
	λ_{max} in nm	ε_{max}	λ_{max} in nm	ε_{max}	
I	262	30.900	264	29.500	
II	288	37.400	289	34.300	
III	274	36.900	276	36.000	reines Dioxan
IV	296	36.900	299	36.000	
V	268	40.000	269	36.100	
VI	292	41.800	293	38.200	
VII	289	41.000	290	36.800	
VII	270	32.100	272	29.700	
IX	295	39.100	296	36.000	

Tabelle 2

Absorptionsmaxima der Farbsalze im sichtbaren Bereich

Carbonium-perchlorat	Methylenchlorid λ_{max} in nm	Methanol λ_{max} in nm
$I \cdot ClO_4^-$	570	
$III \cdot ClO_4^-$	655 (ε = 86.000)	633
$V \cdot ClO_4^-$	600	
VII, VIII, $IX \cdot ClO_4^-$	612	

Tabelle 3

% H_2O im Lösg.	I in Dioxan $[H^+]_n \cdot 10^{-3}$	I in Dioxan $t_{1/2}$ [min]	I in Dioxan k_1 [min^{-1}]	I in Methanol $[H^+]_n \cdot 10^{-3}$	I in Methanol $t_{1/2}$ [min]	I in Methanol k_1 [min^{-1}]
0	1,6	2,6	0,27	0,8	0,3	2,3
	3,2	1,45	0,48	1,6	0,15	4,6
	20,0	0,2	3,46	3,2	0,08	8,7
5	20,0	0,9	0,77	0,8	1,55	0,45
	40,0	0,35	1,98	1,6	0,78	0,89
	80,0	0,2	3,46	3,2	0,48	1,44
10	20,0	1,6	0,43	0,8	2,75	0,25
	40,0	0,75	0,92	1,6	1,45	0,48
	80,0	0,35	1,98	3,2	0,70	0,99
20	20,0	1,87	0,37	0,8	4,0	0,17
	40,0	0,97	0,72	1,6	1,7	0,40
	80,0	0,42	1,65	3,2	0,9	0,77
40	20,0	1,1	0,63	0,8	3,15	0,22
	40,0	0,5	1,38	1,6	1,55	0,45
	80,0	0,3	2,31	3,2	0,75	0,92
60	20,0	0,45	1,54	0,8	1,75	0,40
	40,0	0,30	2,31	1,6	0,85	0,82
	80,0	0,15	4,62	3,2	0,45	1,54
80	0,8	1,3	0,53	0,8	1,35	0,51
	1,6	0,7	0,99	1,6	0,65	1,07
	3,2	0,4	1,73	3,2	0,35	1,98
	III in Dioxan			V in Dioxan		
0	0,08	0,8	0,866	3,2	3,95	0,176
	0,2	0,32	2,16	20,0	0,4	1,73
	0,8	0,08	8,66	40,0	0,2	3,46

Fortsetzung der Tabelle 3:

% H_2O im Lösg.	III in Dioxan			V in Dioxan		
	$[H^+]_n \cdot 10^{-3}$	$t_{1/2}$ [min]	k_1 [min^{-1}]	$[H^+]_n \cdot 10^{-3}$	$t_{1/2}$ [min]	k_1 [min^{-1}]
10	0,08	3,5	0,2	20,0	6,75	0,1
	0,2	1,4	0,5	40,0	2,85	0,24
	0,8	0,3	2,31	80,0	1,2	0,58
80	war bereits nach Einbringen in die Küvette umgelagert			1,6	4,1	0,17
				3,2	2,1	0,33
				20,0	0,35	1,98

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen:

Sämtliche Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop "Monoskop VS" der Firma H. Bock, Frankfurt a.M. bestimmt. Die Analysen sind von Herrn Zankel in unserem Institut sowie vom mikroanalytischen Laboratorium Ilse Beetz, vorm. Dr. Ing. A. Schoeller, Kronach/Ofr. ausgeführt worden. Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten mit einem Dampfdruck-Osmometer der Firma Mechrolab Calf./USA in Benzol als Lösungsmittel. Die in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel Benzol, Petroläther (Sdp.: 40 - 60°C), Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Methylenchlorid wurden vor Gebrauch über einer Säule von basischem Aluminiumoxid (Woelm), Akt.I gereinigt[30]. Die Herstellung von UV-reinem Methanol erfolgte durch Absolutieren mit Magnesiumspänen und nachfolgender Destillation über eine verspiegelte Füllkörperkolonne, die von UV-reinem Dioxan nach einer Vorschrift von W. Stumpf[31].

Alle in dieser Arbeit aufgeführten IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Doppelstrahlmonochromator Nr. 86 und Kaliumbromidpreßlingen (etwa 2,5 mg Substanz auf 1 g Kaliumbromid) aufgenommen. Für die Überlassung dieses Gerätes danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Als UV-Spektrometer stand, wie bereits erwähnt, ein Beckmann Spektrophotometer Modell DB zur Verfügung.

1.) Distyrylcarbinol[1) 12) 13)] I:

5 g Dibenzalaceton[32)] werden in einem 500 ml-Zweihalskolben in 100 ml absolutem Methanol aufgeschlämmt und unter Rühren und bei Kühlung mit Eiswasser (Temperatur der Reaktionslösung zwischen 10° und 20°C) portionsweise mit Natriumboranat versetzt (insgesamt ca. 1,5 g), bis nach etwa 45 min alles Keton gelöst und die Lösung entfärbt worden ist. Anschließend wird noch 15 min mit einem Überschuß an Boranat ohne Kühlung gerührt. Danach kühlt man das Reaktionsgefäß wieder gut mit einer Eis-Kochsalzmischung und gibt tropfenweise 200 ml wässriger 1n Natronlauge dazu. Es fällt ein dicker weißer Niederschlag aus, der nach 2 Std abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und kurz abgepreßt wird. Den noch feuchten Filterkuchen löst man in siedendem gereinigtem Petroläther, von den Wassertropfen ist dabei leicht abzutrennen. Im Kühlschrank fallen farblose Kristalle vom Smp.: 66 - 68°C aus, die sich nach zweimaligem Umkristallisieren im geschlossenen Gefäß im Kühlschrank lange Zeit unverändert halten. Ausbeute 4,2 g (84% d. Th.)

2.) 1,5-Diphenyl-pentadien-2,4-ol-1[13)] II:

10 g Cinnamylidenacetophenon[33)] werden in 250 ml absolutem Methanol unter heftigem Rühren und bei leichter Kühlung mit Eiswasser mit etwa 3 g Natriumboranat versetzt bis die Lösung entfärbt ist. Unter verstärkter Kühlung werden insgesamt 400 ml 1n Natronlauge zugegeben. Nach 2 Std kann der Niederschlag abgesaugt und aus gereinigtem Petroläther umkristallisiert werden. Das Carbinol fällt beim Abkühlen in dünnen farblosen verfilzenden Nadeln aus. Smp.: 78 - 80°C, 8 g (80% d.Th.) Ausbeute.

3.) II aus I synthetisiert:

2 g I werden in einem 200 ml Erlenmeyerkolben in 50 ml gereinigtem Dioxan gelöst und die Lösung mit 25 ml dest. Wasser verdünnt. Nun pipettiert man unter leichtem Schwenken des Kolbens 3 ml 2n Salzsäure zu der Lösung, an der Eintropfstelle bildet sich mitunter ein weißer Niederschlag. Nachdem sich eine Probe der Lösung im UV-Spektrum als vollkommen umgelagert erwies (Maximum bei 288 nm), wurde die Lösung mit Natriumkarbonat neutralisiert und am Vakuumrotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand konnte mit heißem Petroläther ausgezogen werden. Man erhielt 1,4 g (70% d.Th.) langer farbloser Nadeln vom Smp.: 78 - 81°C.

Analyse:

Einwaage: 4,856 mg, CO_2: 15,391 mg, H_2O: 3,062 mg

gefunden:	C:	86,50%	H:	7,05%
berechnet:	C:	86,41%	H:	6,82%

für eine Summenformel $C_{17}H_{16}O$ (236,31)

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 238,3

4.) 1,5-Diphenyl-1-methoxy-pentadien-2,4 XI:

6 g mehrfach umkristallisiertes I wurden in 150 ml absolutem Methanol gelöst und tropfenweise unter Umschütteln mit 1 ml konz. Salzsäure versetzt, wobei kurzzeitig die rote Farbe des Carboniumions an der Eintropfstelle auftrat. Nach 20 min Stehen zeigte das UV-Spektrum die Absorption des umgelagerten Carbinols. Mit wenig Natriumkarbonat wurde die Säure neutralisiert und die Lösung am Vakuumrotationsverdampfer eingeengt, bis ein gelbliches Öl zurückblieb. Dieses konnte mit absolutem Diäthyläther vom festen Natriumkarbonat abgetrennt und nach Abziehen

des Diäthyläthers im Wasserstrahlvakuum der Hochvakuumdestillation unterworfen werden. Man erhielt 4,5 g (71% d.Th.) des Methyläthers XI in Form eines zähflüssigen schwach gelblichen Öles bei einem Sdp.$_{0,005}$ 149 - 150°C.

Analyse:

$C_{18}H_{18}O$ (250,34)

Einwaage: 5,554 mg, CO_2: 17,210 mg, H_2O: 3,607 mg.

gefunden:	C:	86,04%	H:	7,26%
berechnet:	C:	86,36%	H:	7,25%

5.) p,p'-Dimethoxydistyrylcarbinol III:

5 g p,p'-Dimethoxydibenzalaceton[34] werden in 200 ml absolutem Methanol unter Rühren und Spülung des Reaktionsgefäßes mit nachgereinigtem Stickstoff in kleinen Portionen mit insgesamt etwa 4 g Natriumboranat versetzt. Anfangs wurde mit Eiswasser gekühlt, später nicht mehr. Nach ca. 8 Std war die Lösung entfärbt. Bei Eis-Kochsalzkühlung werden tropfenweise 200 ml 1n Natronlauge zugegeben. Der farblose bis schwach gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen und gleich in der Kälte in 80 ml Benzol gelöst. Diese Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mit etwa der gleichen Menge Petroläther versetzt, worauf im Kühlschrank farblose kräftige Nadeln auskristallisieren. Smp. 85-87°C, Ausbeute 4,4 g (85% d. Th.).

III ist durch Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther umzukristallisieren. Erwärmen soll vermieden werden. Fällt III bereits schwach gelblich aus, ist es in der Regel nicht durch Umkristallisation zu reinigen. Man benutze gereinigte, peroxidfreie Lösungsmittel zum Umkristallisieren, dann sind die sorgfältig getrockneten Kristalle im geschlossenen Gefäß im Kühlschrank einige

Zeit unverändert haltbar.

Analyse:

$C_{19}H_{20}O_3$ (296,37)

Einwaage: 3,986 mg, CO_2: 11,247 mg, H_2O: 2,415 mg

gefunden:	C:	77,01%	H:	6,78%
berechnet:	C:	77,00%	H:	6,79%

6.) 1,5-Di-(p-methoxyphenyl-)-pentadien-2,4-ol-1 IV:

1,1 g sauberes Carbinol III werden in 50 ml Dioxan gelöst und die Lösung mit 40 ml Wasser verdünnt. Dazu gibt man 0,3 ml 2n Salzsäure, schüttelt kräftig um, wobei sich die Lösung schwach blau färbt. Nach etwa 1 min neutralisiert man mit einer Spatelspitze Natriumhydrogenkarbonat, die blaue Farbe verschwindet, die Lösung bleibt jedoch schwach gelb gefärbt. Man gießt sie in 200 ml Wasser, die 1 g Kaliumhydroxid enthalten. Es scheidet sich ein gelbes Öl ab, das im Verlaufe von 3 Std fest wird und abgesaugt werden kann. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther erhält man 0,3 g (27% d. Th.) farbloser Nadeln vom Smp.: 67 - 70°C, die jedoch nur wenig haltbar sind.

Analyse:

$C_{19}H_{20}O_3$ (296,37)

Einwaage: 4,297 mg, CO_2: 12,050 mg, H_2O: 2,672 mg

gefunden:	C:	76,71%	H:	6,97%
berechnet:	C:	77,00%	H:	6,79%

7.) p,p'-Dichlordistyrylcarbinol V:

5 g p,p'-Dichlordibenzalaceton[35] werden in 150 ml absolutem Methanol aufgeschlämmt und bei Kühlung mit Eiswasser unter kräftigem Rühren mit einem großen Überschuß an Natriumboranat (etwa 3 g) versetzt, bis nach 4 Std Entfär-

bung der Lösung eingetreten ist. Unter verstärkter Kühlung gibt man langsam 50 ml 2n Natronlauge und anschließend 100 ml dest. Wasser zu. Nach einiger Zeit kann der rein weiße Niederschlag abgesaugt werden. Man löst ihn in 50 ml Benzol, trocknet über wasserfreiem Natriumsulfat, filtriert ab und versetzt bis zur Trübung mit Petroläther. Es fallen 3,8 g (75% d.Th.) farbloser Nadeln vom Smp.: 99 - 101°C aus.

Analyse:

$C_{17}H_{14}Cl_2O$ (305,21)

Einwaage zur CH-Bestimmung: 3,789 mg

CO_2: 9,220 mg, H_2O: 1,530 mg,

gefunden:	C:	66,41%	H:	4,52%
berechnet:	C:	66,90%	H:	4,62%

Einwaage zur Cl-Bestimmung: 8,784 mg, AgCl: 8,313 mg

gefunden:	Cl:	23,41%
berechnet:	Cl:	23,23%

8.) 1,5-Di-(p-chlorphenyl-)-pentadien-2,4-ol-1 VI:

1 g V wird in 35 ml Dioxan und 10 ml dest. Wasser gelöst. Dazu gibt man 3 ml 2n Salzsäure, läßt 10 min stehen und neutralisiert mit Natriumhydrogenkarbonat. Die filtrierte Lösung wird am Vakuumrotationsverdampfer bis nahe zur Trockene eingeengt, in Benzol aufgenommen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Gibt man Petroläther zur filtrierten Lösung, erhält man 0,75 g (75% d.Th.) farbloser dicker Säulen vom Smp.: 105 - 108°C.

Analyse:

$C_{17}H_{14}Cl_2O$ (305,21)

Einwaage zur CH-Bestimmung: 4,524 mg

CO_2: 11,116 mg, H_2O: 1,920 mg,

gefunden: C: 67,08% H: 4,75%
berechnet: C: 66,90% H: 4,62%

Einwaage zur Cl-Bestimmung: 10,028 mg, AgCl: 9,420 mg

gefunden: Cl: 23,21%
berechnet: Cl: 23,23%

.) 1,5-Di-(p-chlorphenyl-)-1-methoxy-pentadien-2,4 XII:

2,5 g V werden in 50 ml absolutem Methanol gelöst und mit 1 ml konz. Salzsäure tropfenweise versetzt, wobei an der Eintropfstelle ein weißer amorpher Niederschlag entsteht, der beim Umschütteln wieder verschwindet. Nach etwa 5 min wird mit etwas Natriumkarbonat versetzt, nach kurzer Zeit fallen Nadeln aus, die abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert werden können. Smp.: 74-76°C, Ausbeute 2,0 g (76% d. Th.).

Analyse:

$C_{18}H_{16}Cl_2O$ (319,23)

Einwaage: 4,539 mg, CO_2: 11,271 mg, H_2O: 2,120 mg

gefunden: C: 67,77% H: 5,22%
berechnet: C: 67,73% H: 5,05%

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab: 313,8.

.) 1-p-Methoxyphenyl-5-phenyl-pentadien-2,4-ol-1 VII:

5 g p-Methoxy-ω-cinnamal-acetophenon[36] (Smp.: 93°C) werden in 100 ml absolutem Methanol bei Kühlung mit Eiswasser mit einem Überschuß an Natriumboranat reduziert. Ist die Lösung entfärbt, gibt man nochmals etwas Boranat zu und rührt ohne Kühlung noch ca. 30 min. Nachdem die Reaktionslösung wieder abgekühlt worden ist mit einer Eis-Kochsalzmischung, tropft man 150 ml 2n Natronlauge zu. Der weiße Niederschlag kann in heißem Petroläther

gelöst werden. Beim Abkühlen kristallisieren verfilzende farblose Nadeln vom Smp.: 68 - 70°C aus. Ausbeute 4,5 g (90% d. Th.).

Analyse:

$C_{18}H_{18}O_2$ (266,34)

Einwaage: 5,227 mg, CO_2: 15,345 mg, H_2O: 3,130 mg

gefunden:	C:	81,00%	H:	6,75%
berechnet:	C:	81,17%	H:	6,81%

11.) 1-p-Methoxyphenyl-5-phenyl-pentadien-1,4-ol-3 VIII:

Aus 5 g p-Methoxydibenzalaceton[37] (Smp.: 96,5°C) werden analog der Vorschrift für VII 4,5 g (90% d. Th.) kräftige farblose Spieße mit einem Smp.:76 - 77°C erhalten, die aus Petroläther, besser aber Benzol und Petroläther, umkristallisierbar sind. VIII ist das stabilste der drei isomeren Carbinole, bezüglich der Unterscheidung der 3 Isomeren mit Hilfe der UV- und IR-Spektroskopie siehe vorn.

Analyse:

$C_{18}H_{18}O_2$ (266,34)

Einwaage: 4,699 mg, CO_2: 13,990 mg, H_2O: 2,830 mg

gefunden:	C:	81,27%	H:	6,74%
berechnet:	C:	81,17%	H:	6,81%

12.) 1-p-Methoxyphenyl-5-phenyl-pentadien-1,3-ol-5 IX:

Aus 5 g ω-(p-Methoxy-cinnamal-)-acetophenon[38] (Smp.: 118°C) werden analog VII 4,2 g (84% d. Th.) farblose seidig glänzende dünne Nadeln vom Smp.: 66 - 68°C erhalten, die aus Petroläther oder Benzol-Petroläthergemisch umkristallisiert werden können.

Analyse:

$C_{18}H_{18}O_2$ (266,34)

Einwaage: 4,259 mg, CO_2: 12,649 mg, H_2O: 2,657 mg

gefunden:	C:	81,05%	H:	6,98%
berechnet:	C:	81,17%	H:	6,81%

13.) VII aus VIII:

0,6 g VIII werden in 30 ml Dioxan und 25 ml dest. Wasser gelöst. Mit 0,2 ml 2n Salzsäure tritt eine schwache Blaufärbung auf, die bei der gleich anschließend erfolgten Neutralisation mit Natriumhydrogenkarbonat wieder verschwindet. Am Vakuumrotationsverdampfer wird zu einem gelben Öl eingedampft und dieses in heißem Petroläther aufgenommen. Nach halbtägigem Stehen im Kühlschrank haben sich auf dem ursprünglich ausgeschiedenem Öl farblose Kristallwarzen gebildet, die nach Abgießen des Petroläthers mechanisch abgetrennt und aus Petroläther umkristallisiert werden. Man erhält feine verfilzende Nadeln vom Smp.: 65 - 68°C. Ausbeute 0,25 g (40% d. Th.). Die Kristalle stimmen im UV- und IR-Spektrum mit VII überein.

Analyse:

$C_{18}H_{18}O_2$ (266,34)

Einwaage: 4,171 mg, CO_2: 12,395 mg, H_2O: 2,601 mg

gefunden:	C:	81,10%	H:	6,98%
berechnet:	C:	81,17%	H:	6,81%

14.) 1,5-Bis-(p-dimethylaminophenyl-)-pentadien-1,3 X:

8 g p,p'-Bis-(dimethylamino-)-dibenzalaceton[14] werden in 300 ml absolutem Diäthyläther aufgeschlämmt und auf dem Wasserbad in einer sauerstoffreien Stickstoffatmosphäre

zum Sieden gebracht. Unter heftigem Rühren werden 1,5 g Lithiumalanat portionsweise zugegeben, was einem mehrfachen Überschuß an Reduktionsmittel entspricht. Nach etwa 3 Std war der orangerote Niederschlag des Ketons einem amorphen hellbraunen gewichen. Wir gaben zu der abgekühlten Lösung 100 ml Wasser und leiteten einen kräftigen CO_2-Strom durch beide Flüssigkeitsschichten. Die Ätherschicht wurde abgetrennt und eingedampft. Mit Petroläther erhielt man aus dem festen Rückstand 3,5 g (46% d. Th.) hellgelbe kräftige Nadeln vom Smp.: 122 - 123°C, die sehr beständig sind. Die Konjugation der olefinischen Doppelbindungen folgt aus dem UV-Spektrum im sauren Medium.

Analyse:

$C_{21}H_{26}N_2$ (306,45)

Einwaage zur CH-Bestimmung: 4,683 mg
CO_2: 14,130 mg H_2O: 3,460 mg

gefunden: C: 82,34% H: 8,27%
berechnet: C: 82,31% H: 8,55%

Einwaage zur N-Bestimmung: 2,913 mg, 0,247 ml N_2 bei 27°/727 mm.

gefunden: N: 9,22%
berechnet: N: 9,14%

15.) Die Umlagerung von I an basischem Aluminiumoxid, Akt.I:

Auf eine Säule von 80 g basischem Aluminiumoxid (Woelm), Aktivität I, die mit Benzol angefeuchtet ist, werden 1 g I in Benzol gegeben. Das Carbinol I wird in einer gelben Zone adsorbiert und kann mit viel Chloroform (säurefrei!) eluiert werden, es erscheint farblos im Eluat. Dieses wird am Vakuumrotationsverdampfer zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Man

erhält 0,65 g lange farblose Spieße vom Smp.: 75 - 78°C. Aus dem UV- und IR-Spektrum folgt die Identität dieser Kristalle mit dem Carbinol II.

Analyse:

$C_{17}H_{16}O$ (236,31)

Einwaage: 4,229 mg, CO_2: 13,454 mg, H_2O: 2,631 mg

gefunden:	C:	86,82%	H:	6,96%
berechnet:	C:	86,41%	H:	6,82%

16.) Die Chromatographie von I an basischem Kieselgel, Akt.I:

30 g Kieselgel Woelm zur Chromatographie, Akt.I werden unter Wasserkühlung in 100 ml 0,5n Natronlauge aufgeschlämmt, kurze Zeit geschüttelt und dann abgenutscht und mit viel Wasser gewaschen. Wenn das Waschwasser noch schwach alkalisch ist, gibt man das Kieselgel für 20 Std in einen Trockenschrank und hält die Temperatur bei 140 - 150°C. Danach besaß das Kieselgel wieder die Akt.I, denn Triphenylchlormethan wurde aus benzolischer Lösung mit gelber Farbe adsorbiert.

20 g dieses alkalischen Kieselgels, Akt.I werden mit Benzol in eine Säule eingeschlämmt und darauf 150 mg I in Benzol gegeben. I wird in einer schwach gelbbraunen Zone adsorbiert und kann mit viel Chloroform eluiert werden. Die aus dem Eluat isolierten farblosen Kristalle besitzen den Smp.: 66 - 68°C und in Methanol ein Absorptionsmaximum bei 262 nm. Beides weist darauf hin, daß I unverändert an basischem Kieselgel der Aktivität I chromatographiert werden kann.

Literaturverzeichnis

1) E. Bayer, Dissertation, Erlangen-Nürnberg 1963

2) H.v.Euler, C. Martius, Liebigs Ann.Chem. 507, 73 (1933)

3) E.A. Braude, J.chem.Soc. (London) 1948, 794
E.A. Braude, E. Stern, ibid. 1948, 1982

4) F. Less, Dissertation, Erlangen 1960, S. 50

5) E.H. Farmer, H.P. Koch, D.A. Sutton,
J.chem.Soc. (London) 1943, 541

6) K. Täufel, R. Zimmermann, Ernährungsf. 4, 325 (1959)

7) I.L. Bolland, H.P. Koch, J.chem.Soc. (London) 1945, 445

8) J. Ross, A.J. Gebhart, J.F. Gerecht,
J.Am.chem.Soc., 71, 282 (1949)

9) E. Schauenstein, J.H. Biheller, Mh.Chem. 88, 132 (1957)

10) K. Hafner, H. Pelster, Angew.Chem. 73, 342 (1961)

11) R. Wizinger, Chimia, 15, 89 (1961)

12) P. Thieme, Diplomarbeit, Erlangen-Nürnberg 1962

13) F. Bohlmann, Chem.Ber. 85, 1144 (1952), vgl. R. Huls,
Y. Simon, Bull.Soc.roy.Sci.Liége 25, 89 (1956)

13a) H. Lund, Kem.Maanedsbl.nord.Handelsbl.kem.Ind.
17, 169 (1936); C. 1937, I, 3480

14) F. Sachs, W. Lewin, Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 3575 (1902)

15) L.H. Conover, D.S. Tarbell, J.Am.chem.Soc. 72, 3586 (1950)

16) P. Petrenko-Kritschenko, J.prakt.Chem., 60, 155 (1899)

17) G. Hesse, H. Jäger, Chem.Ber. 92, 2022 (1959)

18) H.C. Brown, P.M. Weissmann,
Israel J.Chem. 1, Nr.4, 430 (1963)

19) M.E. Herr, F.W. Heyl, J.Am.chem.Soc. 74, 3627 (1952)

20) H.A. Staab, Einführung in die theoretische organische
Chemie, Weinheim/Bergstraße 1962, S.365

21) K. Hafner, K. Goliasch, Angew.Chem. 74, 118 (1962)

22) I.N.E. Day, C.K. Ingold,
Trans.Faraday Soc. 1941, 37, 705

23) G.-M. Schwab, E. Schneck,
Z.physik.Chem. N.F. 18, 206 (1958)

24) B.P. Engelbrecht, Dissertation Erlangen-Nürnberg 1964

25) Ch. Jutz, H. Amschler, Angew.Chem. 73, 806 (1961)

26) Ch. Jutz, F. Voithenleitner, Chem.Ber. 97, 1590 (1964)

27) Th. Förster, Z.physik.Chem., Abt.B, 48, 12 (1940)

28) H.A. Staab, loc. cit. S. 338

29) G.O. Schenck, K. Gollnick, G. Buchwald, S. Schroeter,
G. Ohloff, Liebigs Ann.Chem. 674, 93 (1964)

30) G. Hesse, I. Daniel, G. Wohlleben,
Angew.Chem. 64, 103 (1952)

31) W. Stumpf, Chemie und Anwendung des 1,4-Dioxans,
Weinheim/Bergstraße 1962, S. 31

32) C.R. Conrad, M.A. Dolliver,
Org.Syntheses, Col.Vol. 2, 167 (1943)

33) E. Scholtz, Ber.dtsch.chem.Ges. 28, 1730 (1895)

34) F. Strauß, Liebigs Ann.Chem. 374, 59 (1910)

35) F. Strauß, O. Ecker,
Ber.dtsch.chem.Ges. 39, 2997 (1906)

36) H. Bauer, E. Breit,
Ber.dtsch.chem.Ges. 39, 1919 (1906)

37) A.v.Baeyer, V. Villiger,
Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 3022 (1902)

38) M. Scholtz, A. Wiedemann,
Ber.dtsch.chem.Ges. 36, 854 (1903)

39) H.L. Schläfer, O. Kling, Angew.Chem. 68, 667 (1956)

Lebenslauf

Peter Claus Thieme,

geboren am 23. Januar 1937 in Riesa an der Elbe
als Sohn des Maschinenbauingenieurs Johannes Thieme
und seiner Ehefrau Erna, geb. Scholze.

Seit dem 3. April 1964 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1943 - 1951 56. Grundschule in Leipzig
1951 - 1955 Max-Klinger-Oberschule in Leipzig
Reifezeugnis dieser Schule vom 3. Juli 1955

Herbstsemester 1955 Studium der Mathematik an der Karl-Marx-Universität in Leipzig. Seit dem Sommersemester 1956 Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen.

Diplomchemiker-Vorexamen am 21. Januar 1959

Diplomchemiker-Hauptexamen am 21. März 1962

Seit dem 1. Januar 1963 Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

Fotodruck

– Wiltrud Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, Telefon 16 36 –